

N^o D'ORDRE :

153

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT LAFONT

1^{re} THÈSE. — ETUDE PAR EFFET RAMAN DES SULFATES CRISTALLISÉS DE LA SÉRIE MAGNÉSIENNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. CH. BOUHET *Président.*

P. CHATELAIN

Mlle A.-M. VERGNOUX.. } *Examineurs.*

M. J.-P. MATHIEU

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

N° D'ORDRE :

153

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ROBERT LAFONT

1^{re} THÈSE. — ETUDE PAR EFFET RAMAN DES SULFATES CRISTALLISÉS DE LA SÉRIE MAGNÉSIEUNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. CH. BOUHET *Président.*

P. CHATELAIN.....

Mlle A.-M. VERGNOUX.. } *Examineurs.*

M. J.-P. MATHIEU.....

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



2719/63

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen. . . . M. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et de Biologie générale.

MM.

Professeurs honoraires { J. PAVILLARD, R. JACQUES, J. CABANNES,
M. CASTERAS, L. GAY, E. CARRIÈRE, E. TUR-
RIÈRE, J. SOULA.

MM.

Professeurs titulaires { M. MOUSSERON Chimie organique.
L. EMBERGER Botanique.
CH. BOUHET Physique.
G. DENIZOT Géologie.
P. CHATELAIN Minéralogie et cristal-
lographie.
O. TUZET (Mlle) Zoologie et biologie
animale.
G. CAUQUIL (Mlle). Chimie organique.
J. GRANIER Physique.
J.-L. TROCHAIN Botanique coloniale.
G. COUCHET Mécanique rationnelle.
J. SALVINIEN Chimie physique.
J.-P. KAHANE Mathématiques pures.
A.-M. VERGNOUX (Mlle). Physique.

MM.

Professeurs sans chaire { P. DIVE Mathématiques.
P. VIELES Chimie.
J. MOTTE Botanique.
J. RABINOVITCH Physique.
J. AVIAS Géologie.

MM.

Maitres de Conférences { P. SILBER Chimie minérale.
E. KAHANE Chimie biologique.
R. JACQUIER Chimie.
R. JOUTY Physique.
J. MOREAU Mathématiques.
B. CHARLES Mathématiques.
R. NOZERAN Botanique.

Secrétaire honoraire : J. DUBOIS.

Secrétaire : R. ROUQUAIROL.



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MON FRÈRE

A MA FEMME ET A MES ENFANTS

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. BOUHET

Hommage respectueux et reconnaissant.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier où M. le Professeur Ch. Bouhet, Directeur du laboratoire n'a cessé depuis de nombreuses années de s'intéresser à moi, me formant à la recherche, me guidant à chaque instant. Après m'avoir initié à la cristallographie, M. Bouhet m'a fait profiter de sa haute expérience dans le domaine de la diffusion de la lumière et de l'effet Raman, transmettant ainsi l'héritage reçu et prolongeant l'impulsion donnée (dans ces mêmes locaux voici pas mal d'années) à cette branche de la Physique par M. le Professeur J. Cabannes.

J'exprime ici toute ma gratitude à mon Maître M. le Professeur Ch. Bouhet et mon respectueux attachement à M. le Doyen J. Cabannes, Membre de l'Institut et chef d'école incontesté de l'effet Raman en France.

Je remercie très sincèrement MM. les Professeurs ayant accepté de siéger à mon jury de thèse : M. P. Chatelain, Mlle A.-M. Vergnoux ; leurs nombreux témoignages d'intérêt m'ont été d'un grand soutien au cours de ces dernières années.

M. le Professeur J.-P. Mathieu, du Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne a bien voulu accepter de se joindre à mon jury, resserrant ainsi les liens Paris-Montpellier : qu'il me permette de lui témoigner ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait, ainsi que pour l'aide trouvée dans l'ensemble de son œuvre scientifique.

J'adresse mes bien vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé, chercheurs et enseignants, mécaniciens et personnel, anciens et nouveaux, sans oublier M. Danyach, physicien au C. N. R. S. qui a si bien su se rendre indispensable à tous les travailleurs du Laboratoire.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
PAR EFFET RAMAN
DES SULFATES CRISTALLISÉS
DE LA SÉRIE MAGNÉSIENNE $\text{SO}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7$ ⁽¹⁾

Par ROBERT LAFONT

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER. — *Obtention des cristaux.*

CHAPITRE II. — *Montage, techniques.*

CHAPITRE III. — *Vibrations internes de l'ion SO_4 .*

A) *Étude théorique.*

B) *Résultats expérimentaux.*

CHAPITRE IV. — *Vibrations internes de l'ion hydraté $\text{M}(\text{OH}_2)_6$.*

CHAPITRE V. — *Structure des solutions mères.*

CHAPITRE VI. — *Vibrations internes des molécules d'eau.*

CHAPITRE VII. — *Vibrations externes.*

CONCLUSION.

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, et soutenue le 7 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

Les sulfates cristallisés à 7 molécules d'eau de la série magnésienne, en particulier : le sulfate de magnésium (epsomite) et le sulfate de zinc (goslarite) sont orthorhombiques holoaxes D_2 et isomorphes.

J'ai pensé, par leur étude, prolonger et généraliser l'étude de l'ion SO_4^{--} dans ces cristaux, de symétrie moindre que ceux déjà étudiés par Mlle Couture, savoir les sulfates anhydres : barytine SO_4Ba et célestine SO_4Sr , tous deux orthorhombiques holoèdres D_{2h} (10), anhydrite (11).

L'étude en parallèle de 2 cristaux, *a priori* identiques à la nature du métal près, présente le gros avantage de confirmer certains résultats expérimentaux qui auraient pu être sans cela considérés comme douteux, étant à la limite de précision des mesures.

L'interprétation des spectres Raman obtenus m'a conduit à voir dans un groupe de raies (ne pouvant être attribuées ni à l'ion SO_4^{--} ni aux vibrations externes du réseau cristallin), les vibrations internes de l'ion métallique hydraté ayant dans le cristal la forme d'un octaèdre régulier. La comparaison des vibrations internes de ces ions complexes (SO_4 et ion métallique hydraté) au spectre Raman de la solution saturée d'un de ces sulfates, m'a conduit, par analogie, à préciser la structure des solutions mères.

D'autre part, la maille cristalline renfermant 4 fois 7 molécules d'eau, le spectre des fréquences de ces nombreuses molécules d'eau, d'orientation et de coordination définies, mais toutes différentes les unes des autres, devait donner quelque chose d'approchant en complexité les bandes de l'eau liquide, mais avec, cependant, un certain groupement de vibrations privilégiées tenant aux orientations particulières des molécules dans le cristal. Je pensais utiliser cette structure déjà connue en gros, pour préciser l'influence du champ de force cristallin sur les vibrations de ces molécules d'eau.

CHAPITRE PREMIER

Obtention des cristaux.

Procédés classiques.

Les cristaux des sulfates de la série magnésienne à 7 molécules d'eau par molécule de sel anhydre sont obtenus par voie humide à une température inférieure à $32^\circ C$, température au-dessus de laquelle

cristallise le sulfate à 6 molécules d'eau. Ces substances sont plus solubles à chaud qu'à froid. L'utilisation des procédés classiques (refroidissement lent, évaporation à température constante d'une solution saturée) m'a donné, malgré toutes les améliorations introduites et les précautions prises, des cristaux qui étaient loin d'être optiquement vides bien que paraissant homogènes à l'œil nu.

Nouveau procédé.

1° DISPOSITIF. — L'appareil (4) réalisé en pyrex (fig. 1) comprend :

a) Un récipient supérieur, de faible volume, constituant la zone chaude : c'est le vase à dissolution V_a contenant la réserve S de soluté solide.

b) Un récipient inférieur, de grand volume, constituant la zone froide : c'est le vase à cristallisation V_c dans lequel est placé le germe G.

c) Une branche ABCD chauffée électriquement (quelques watts) dans sa partie basse BC : c'est la branche ascendante du thermosiphon produisant la circulation de la solution entre les deux récipients V_c et V_a .

d) Une branche descendante DEFA.

La section des canalisations est choisie assez petite pour que la circulation y soit homogène et qu'il ne puisse que très difficilement y avoir de contre-courant.

L'appareil, rempli de solution saturée, est en entier placé dans une atmosphère à température constante t_0 . La « chaudière » BC chauffe la solution qui, devenant plus légère, s'élève dans la branche ascendante. Au bout d'un certain temps un régime des températures s'établit. V_a est à la température moyenne $t + \Delta t$ et V_c à la température moyenne t , t étant légèrement supérieur à la température extérieure t_0 . La solution est donc sous-saturée lorsqu'elle pénètre dans V_a . Elle y lèche la partie inférieure de la réserve S de soluté, qui se dissout. La solution ainsi enrichie regagne V_c . La température t de V_c étant légèrement inférieure à celle de V_a , la solution devient alors sursaturée et permet la croissance du germe cristallin G. On agit sur l'intensité de la circulation dans V_a (donc sur la vitesse de croissance du cristal) en commandant mécaniquement le débit du thermosiphon par un robinet R.

2° PRINCIPE. — Dans ce procédé il y a donc :

— Circulation dirigée, continue et constante dans le temps, de la totalité de la solution par l'utilisation d'un thermosiphon.

— *Transport* mécaniquement réglable de soluté, d'une réserve de soluté solide vers le cristal en formation, et ce, par déplacement d'équilibre ⁽¹⁾ d'une zone chaude à une zone froide. Ces deux zones sont séparées dans des récipients distincts ; la différence constante de tem-

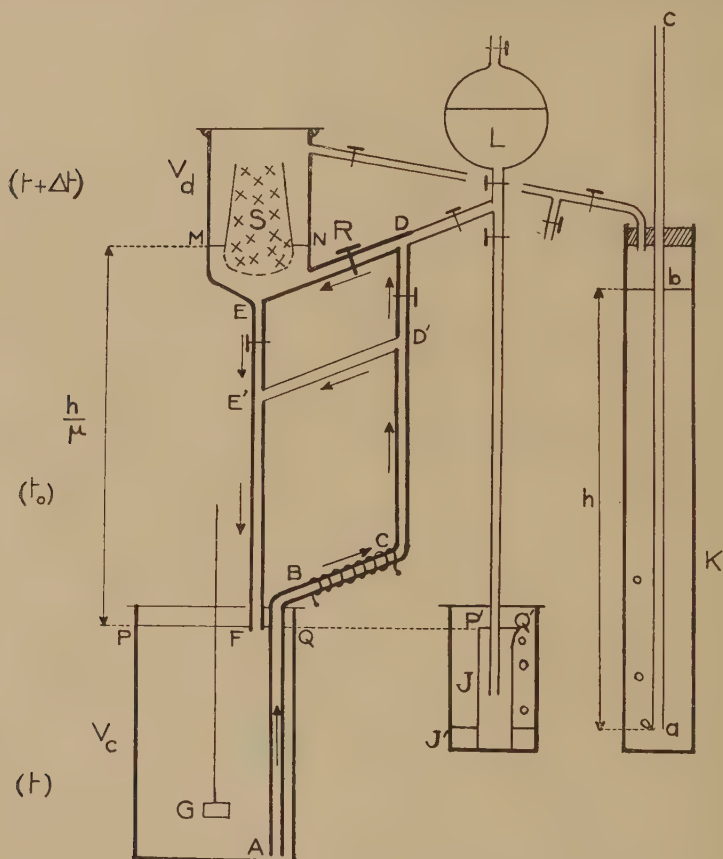


Fig. 1. — Cristallogénèse.

pérature Δt entre elles est créée par la circulation même du thermosiphon.

Par ce nourrissage à température constante, on arrive à mainte-

⁽¹⁾ Un déplacement d'équilibre dû à la différence de la tension de vapeur d'une solution saturée à la température t et celle de l'eau pure à une température inférieure, a été utilisé par Chapelle (8).

nir, durant tout le temps de la fabrication, et cela dans un volume suffisant autour du cristal en formation, les mêmes *conditions expérimentales* : celles-ci doivent seulement être *d'autant plus strictement constantes et homogènes dans le temps et dans l'espace que le cristal désiré est plus gros*.

3° RÉGULARITÉ DE FONCTIONNEMENT. — Un certain nombre de précautions sont à prendre pour assurer une parfaite régularité de fonctionnement.

a) *Circulation de la solution*. — Les récipients V_a et V_c doivent faire partie de la branche descendante. Dans V la solution participe dans sa totalité à la circulation avec une vitesse qui est d'autant plus faible que ce récipient a une section plus grande. Le renouvellement continu et régulier des couches liquides au contact du cristal, l'auto-régulation de la sursaturation et la suppression de la formation de germes spontanés que ce renouvellement entraîne, favorisent grandement la régularité de croissance du cristal.

b) *Températures*. — L'appareil tout entier est placé dans une étuve à air à température constante ($\pm 0^{\circ}1$) et réglable t_0 .

— Le chauffage du thermosiphon en BC doit être très faible (quelques watts) et parfaitement constant (batterie d'accumulateurs de forte capacité, en tampon sur un chargeur à régime de charge réglable). En fait la température de V_c varie très légèrement avec la hauteur. La zone de moindre variation est la moitié inférieure où pratiquement le gradient vertical de température est nul quand on augmente la dimension verticale de V_c .

— Les légères répercussions sur les températures des variations de la circulation commandée par le robinet R sont annulées si on double la branche DE par une branche D'E' dite « inactive » (ne traversant pas la réserve S), toujours largement ouverte; D'E' devient alors la branche principale quant au débit.

Cette séparation en deux branches de la circulation permet d'atteindre des valeurs extrêmement faibles (même nulles si nécessaire) du débit de la branche active, sans répercussions graves (inversion) sur le régime général du thermosiphon et surtout sans variation sensible du régime des températures dans le récipient V_c . Grâce à ces précautions, la température dans la zone où se poursuit la cristallisation reste constante à $0^{\circ}1$ près d'un bout à l'autre de l'opération, et ne diffère que de $0^{\circ}1$ du fond de V_c à sa partie médiane.

c) *Transport du soluté*. — Afin de conserver un libre accès au vase à cristallisation, j'ai laissé à l'air libre la surface liquide FQ du vase inférieur, et par suite pratiqué dans le vase supérieur, obligatoirement clos mais non entièrement rempli de solution (surface libre MN), une

légère dépression. Pour un débit donné de la circulation active (chauffage fixe, ouverture de R fixe), la masse de soluté transportée dans un temps donné vers le récipient inférieur V_c dépend encore de la *vitesse de passage* de la solution chaude sur le soluté solide, et de la *surface totale de contact* de cette substance avec la solution. Or, durant le fonctionnement de l'appareil le volume total de la réserve de soluté solide en S diminue et le niveau MN s'élève (ainsi que le niveau PQ d'ailleurs). On maintient continuellement un volume global toujours le même de substance, en contact avec la solution en donnant à S une forme permettant un effondrement régulier de cette substance au fur et à mesure de sa dissolution (le fond de S est fermé par une étoffe fine et serrée, laissant filtrer la solution mais arrêtant les germes), et en maintenant à un niveau constant la surface libre MN par l'adjonction de deux régulateurs :

— l'un *régulateur de niveau* J par débordement goutte par goutte, qui par siphonage *limité supérieurement* au plan fixe P'Q' le niveau PQ de la solution dans V_c ;

— l'autre *régulateur de pression* K, manomètre à eau qui, par rentrée d'air bulle par bulle au bas du tube *abc* ouvert aux deux extrémités, *limite inférieurement* la pression de l'air à l'intérieur de V_d . Le niveau MN est donc maintenu constant par l'ensemble des deux régulateurs J et K, et reste indépendant de la pression atmosphérique.

4^o MARCHE D'UNE OPÉRATION. — L'appareil a été complété par un récipient contenant une réserve L de solution et des robinets *r* permettant tous réglages et réajustements des conditions initiales, en particulier la recharge de la réserve de soluté, en cours même de fonctionnement et cela sans aucune perturbation sur le vase à cristallisation.

— La solution utilisée doit être très pure. Introduite légèrement sous-saturée à la température de l'étuve, elle est amenée à saturation *sur place* par fonctionnement du thermosiphon.

On règle successivement :

a) le chauffage du thermosiphon, pour avoir une circulation effective dans le bon sens, compatible avec un gradient de température très faible dans le vase à cristallisation ;

b) le robinet R, pour avoir à la fin de ce réglage un transport de soluté assez faible, se traduisant par une croissance parfaitement claire sur un petit cristal témoin, suspendu par un fil vers le bas du vase à cristallisation. On introduit alors le germe dans le vase, à côté du cristal témoin. On enlève ce dernier au bout de 2 ou 3 jours lorsque le germe mis a pansé ses plaies et commencé à croître. On augmente progressivement et très lentement le débit du robinet R au fur et à mesure de la croissance. La seule intervention à pratiquer en cours de

fabrication du cristal est la recharge, en temps utile, de la réserve S avec du soluté solide.

5° **RÉSULTATS.** — Le procédé a été expérimenté et mis au point avec le chlorate de sodium (ClO_3Na). J'ai obtenu de nombreux cristaux, de forme extérieure cubique, à faces naturelles très bonnes et de transparence parfaite dans toute leur masse : seul le germe initial présente toujours une légère hétérogénéité au sein du cristal. Le plus gros de ces cristaux et le meilleur dépasse le kilogramme avec des arêtes de 8 cm.

J'ai ensuite entrepris la fabrication des sulfates de la série magnésienne à 7 molécules d'eau. Ces cristaux sont allongés suivant la direction de l'axe cristallographique OZ (dimensions transversales de l'ordre du $\frac{1}{3}$ ou du $\frac{1}{4}$ de celle de l'allongement). Les dimensions des parallélépipèdes taillés dans ces cristaux pour étude par effet Raman varient par suite, suivant leur orientation, de 2 à 6 cm.

CHAPITRE II

Montages, techniques.

Montage Raman.

Le montage transversal utilisé (fig. 2) permet d'opérer en lumière incidente polarisée rectilignement et d'analyser la lumière diffusée. La vibration incidente se propageant horizontalement le long de O*x* est orientée soit verticalement (V) suivant O*z*, soit horizontalement (H) suivant O*y*. Les axes O*x*, O*y*, O*z* forment un trièdre trirectangle direct *fixe* dont l'axe O*z* est vertical. Les deux composantes, polarisée (I) suivant O*z* et dépolarisée (*i*) suivant O*x*, du faisceau diffusé à angle droit du faisceau incident, sont séparées par l'analyseur. Les 6 cas d'orientation possibles du cristal dans un montage transversal sont bien connus (36). A chacun d'eux correspondent deux directions possibles de la vibration lumineuse incidente (V) et (H), et également deux composantes rectilignes (I) et (*i*), de la vibration lumineuse diffusée. Il existe donc 24 spectres différents pour une étude complète d'un cristal biaxe en se limitant au montage transversal.

Un condenseur donne de la source une image sur le cristal à travers des filtres colorés et le polariseur (lame polaroïde). L'image de la zone centrale du cristal est projetée par une première lentille achromatique sur une bilame (35) de mica, demi-onde pour $\lambda = 0,460 \mu$, à ligne de séparation horizontale et très fine, coupant le champ en 2 parties égales. Ces 2 lames ont leurs lignes neutres respectivement *parallèles* aux

axes fixes d'observation Ox et Oz , ou à 45° de ceux-ci. La première lame (lignes neutres parallèles) transmet sans déformation les deux composantes I et i . La seconde (à 45°) fait tourner de 90° dans leur plan les vibrations I et i , lesquelles sont ainsi inversées, à leur sortie de la lame, par rapport à celles de l'autre demi-plage.

Une seconde lentille achromatique projette l'image de ces 2 plages, à travers un analyseur à champ normal (Ahrens) de section principale horizontale, sur la fente verticale d'un spectrographe à 2 prismes. L'analyseur ne laisse donc passer que la vibration I dans la première

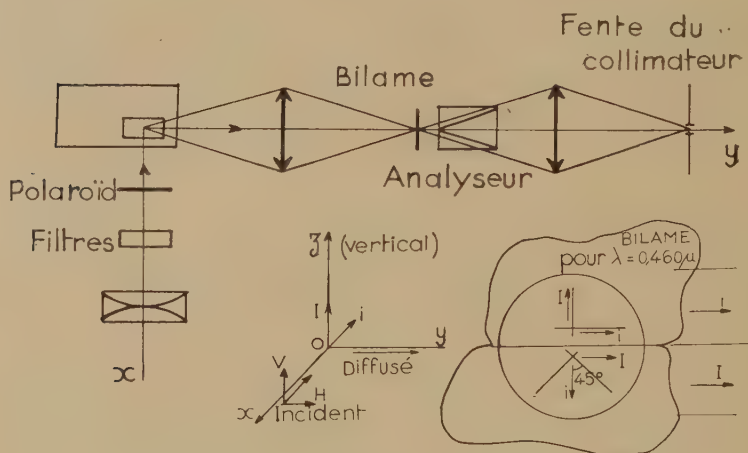


Fig. 2. — Montage Raman transversal.

plage et la vibration i dans la seconde. Ces deux vibrations I et i sont ainsi isolées respectivement dans l'une et l'autre plage : étant horizontales l'une et l'autre, elles sont traitées de la même façon par les prismes avec le maximum de transmission à travers ces derniers.

Ce montage est, si l'on suppose égal à 1 le coefficient de transmission de la seconde lentille de projection, 2 fois plus lumineux que le montage classique à Wollaston. Son inconvénient, si l'on veut comparer les intensités des raies I et i , est d'exiger une homogénéité parfaite du faisceau primaire sur une hauteur de 2 mm, chose facile à réaliser.

Le spectrographe utilisé (S. G. O.) a 2 prismes de verre de 7,5 cm d'arête, est ouvert à $f/4,7$ ($f=47$ cm). Sa dispersion varie de 1 à 0,7 mm pour 100 cm^{-1} entre $\lambda\ 4100$ et $\lambda\ 5000\text{ \AA}$.

Le cristal est immergé dans du chloroforme afin de diminuer la lumière parasite et d'éviter l'altération du cristal par déshydratation.

Filtres utilisés : a) rhodamine (46) 5 G extra de la I. G. F. A. en solution alcoolique, additionnée de nitrobenzène pour couper les radiations violettes.

b) sulfate de praséodyme (51) en solution aqueuse.

Dépouillement des clichés au microphotomètre Challenge.

1° Les mesures de longueurs d'onde ont été faites en utilisant le millimétrage du microphotomètre. Chaque cliché comportait un spectre du fer complet. De plus, après chaque pose Raman, sans rien toucher au spectrographe ni au châssis porte-plaque, je *surimpressionnais* le spectre Raman lui-même avec 2 ou 3 raies du fer convenablement choisies et isolées par un monochromateur.

L'enregistrement au microphotomètre du spectre Raman comprenait donc aussi ces raies de « raccrochage » du fer, ce qui permettait de porter très exactement sur l'enregistrement même, à partir de ces raies de raccrochage, les 2 raies du fer aussi voisines que possible de la raie Raman étudiée et encadrant celle-ci. Pour un grandissement moyen de 25, en lisant au 1/10 de millimètre entre les raies du millimétrage, la précision de lecture correspondait à $1/2 \text{ cm}^{-1}$ vers $\lambda \text{ 4 358 \AA}$. La séparation des raies Raman rapprochées reste cependant difficile et assez sensible aux réglages optiques et mécaniques du microphotomètre.

2° Les intensités des raies Raman ont été déterminées en traçant les courbes d'étalonnage elongations-luminations. Chaque cliché portait des « marques » en spectre continu, obtenues à l'aide d'écrans neutres de densité connue. Afin d'utiliser la région des courbes la plus propre aux déterminations correctes, j'ai fait pour chaque cliché 2 poses Raman avec un rapport de temps de pose voisin de 3.

Travail des cristaux.

Les cristaux d'epsomite et de goslarite sont en général allongés suivant la direction de l'axe cristallographique OZ, donc parallèles au plan de clivage facile g^1 (0 1 0) (fig. 3). Les arêtes parallèles à l'allongement (faces en zone) sont donc parallèles à OZ et forment d'excellents repères : l'axe OY est perpendiculaire à la face de clivage g^1 qui constitue elle aussi un excellent repère.

Le plan des axes optiques étant perpendiculaire à OZ et la bissectrice aiguë des axes étant normale à g^1 , donc parallèle à OY, il est facile de vérifier sur une lame de clivage l'orientation du cristal. Les monocristaux étudiés ont été taillés en parallélépipèdes rectangles d'arêtes parallèles aux axes cristallographiques $OX(n_g)$, $OY(n_p)$, $OZ(n_m)$. Sciés.

par un fil humide, leurs faces ont été planifiées, rectifiées par chariotage, doucies, puis polies sur oxyde d'étain humecté d'un mélange d'une partie de xylène et 3 parties d'alcool absolu.

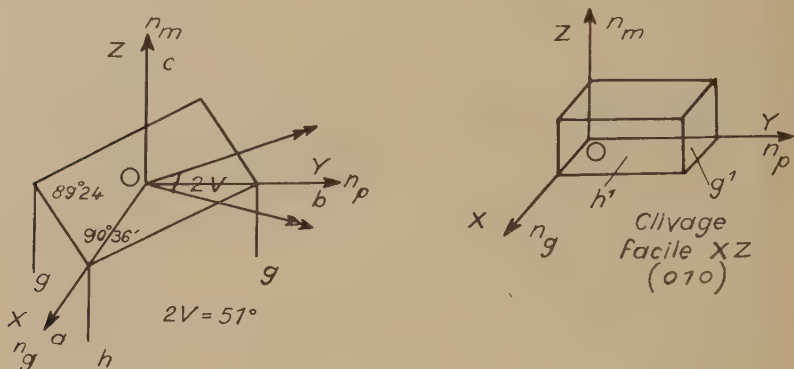


Fig. 3. — Données cristallographiques de $\text{SO}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7$.

CHAPITRE III

Vibrations internes de l'ion SO_4^{--} .

A : *Etude théorique.*

Pour l'initiation aux connaissances acquises sur l'étude par effet Raman des cristaux, je renvoie le lecteur aux ouvrages classiques de J. Cabannes (6), de J.-P. Mathieu (36) et au mémoire de L. Couture (10) où l'on trouvera l'étude de l'ion SO_4^{--} dans les sulfates *orthorhombiques anhydres*.

1° DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Les sulfates $\text{SO}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7$ orthorhombiques de la série magnésienne à 7 molécules d'eau appartiennent au groupe fini D_2 (2 2 2) (orthorhombique holoaxe) et au groupe infini D_2^+ avec $Z = 4$ « molécules » par maille. Les sulfates de nickel, de magnésium, de zinc sont isomorphes, syncristallisent en toutes proportions et ont même clivage 0 1 0 (g^1). Leurs mailles sont pratiquement identiques (50) et les rayons des ions bivalents de ces métaux sont voisins (18) : $\text{Ni}^{++} = 0,78 \text{ \AA}$; $\text{Mg}^{++} = 0,78 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{++} = 0,83 \text{ \AA}$. La structure détaillée du sulfate de nickel a été établie par Beevers et Schwartz (2) : ces auteurs ont admis l'identité de structure du sulfate

de nickel et du sulfate de magnésium, mettant à profit la différence des masses atomiques des métaux ($\text{Ni} = 58,69$; $\text{Mg} = 24,32$ et $\text{Zn} = 65,38$ g). Je supposerai donc identiques les structures (coordonnées des atomes) de ces 3 sulfates à 7 molécules d'eau.

Dans ces cristaux l'ion SO_4^{--} forme un ensemble compact en forme de tétraèdre très sensiblement régulier. De même l'ion métallique M^{++} est le centre d'un octaèdre très sensiblement régulier dont chacun des 6 sommets est occupé par 1 molécule d'eau ; la septième molécule d'eau n'étant pas liée directement à l'atome métallique. Des liaisons sont

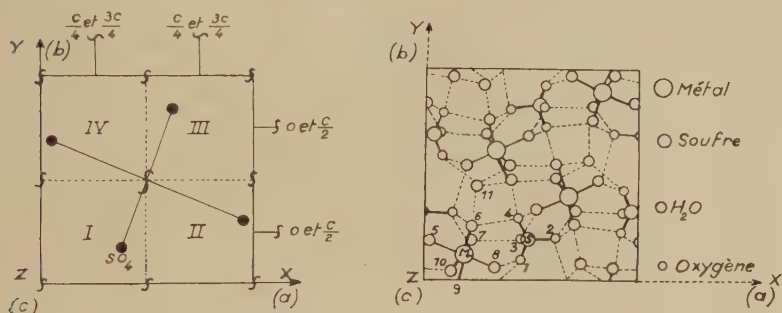


Fig. 4. — Symétrie et maille de $\text{SO}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7$.

données par Beevers et Schwartz comme existant entre les atomes d'oxygène de ces 7 molécules d'eau et les 4 atomes d'oxygène de l'ion SO_4^{--} . Chaque atome est en position générale (C_1). De même l'ion SO_4^{--} et l'ion hydraté $\text{M}(\text{OH}_2)_6^{++}$ ont la symétrie C_1 (symétrie du champ de forces qui les entoure). Il convient cependant de remarquer que le tétraèdre SO_4 proprement dit, c'est-à-dire en faisant abstraction des liaisons extérieures, admet le plan XZ comme plan de symétrie (une des liaisons soufre-oxygène étant de plus dirigée suivant l'axe OX).

La figure 4 montre :

- les éléments de symétrie de la maille ;
- la numérotation : I, II, III, IV des Z=4 molécules dans la maille et 1, 2, 3, 4 des 4 oxygènes de SO_4 (notation de Beevers et Schwartz) ;
- le passage d'un ion à l'autre par rotation autour des axes hélicoïdaux.

Les figures 4 et 5 montrent :

- le trièdre direct U, V, W adopté pour l'ion SO_4^{--} en position I ;
- le paramètre choisi, à savoir l'angle $\widehat{\text{U, Z}} = \alpha = 35^\circ$ fixant la

position de ce trièdre U, V, W par rapport aux axes cristallographiques X, Y, Z;

— la symétrie du tétraèdre SO_4 par rapport au plan XZ et l'absence de symétrie de l'ion SO_4^{--} placé dans un champ de forces asymétrique.

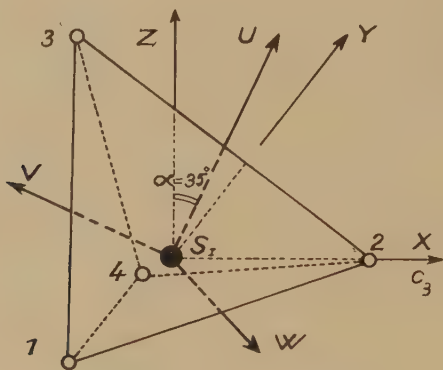


Fig. 5. — Tétraèdre SO_4 .

2° DÉNOMBREMENT DES VIBRATIONS FONDAMENTALES DU CRISTAL. — En appelant n le nombre d'atomes, on est conduit au total pour le motif cristallin $\text{SO}_4\text{M}(\text{OH}_2)_7$ à $3nZ = 324$ mouvements ($n = 27$; $Z = 4$), donc $3nZ - 3 = 321$ vibrations fondamentales du cristal. En faisant abstraction des atomes d'hydrogène (c'est-à-dire en mettant à part les vibrations internes et les librations des molécules d'eau), les molécules d'eau réduites à leur atome d'oxygène peuvent être considérées comme rigides et ponctuelles; on a alors $n = 13$, et il reste encore 153 vibrations fondamentales qui peuvent se décomposer en :

a) $(3n - 6)Z$ vibrations internes pour chacun des deux groupements : SO_4 tétraédrique ($n = 5$) et MO_6 octaédrique ($n = 7$);

b) $3pZ$ librations de ces mêmes groupements ($p = 2$);

c) $3pZ$ mouvements de translation des centres de gravité des 2 ions précédents et de la 7^e molécule d'eau ($p = 3$); à ces mouvements de translation il faut, pour avoir les vibrations, retrancher les 3 translations d'ensemble T_x, T_y, T_z .

A ces 153 vibrations il faudrait ajouter, pour retrouver les 321 vibrations du cristal :

d) $(3n - 6)Z$ vibrations internes des 7 molécules d'eau ($n = 3$);

e) $3pZ$ librations de ces 7 molécules d'eau ($p = 7$).

Ces vibrations se répartissent (tableau I) entre les 4 types d'oscilla-

TABLEAU I
Groupe $D_2 Z=4$.

Types	Transl.	Molécules d'eau ponctuelles				Vibrat. internes	Librat.
		Vibrations internes		Vibrations externes			
		SO ₄	MO ₆	Librat.	c. de gr.	des 7 (H ₂ O)	
		A ₁		9	15	6	9
B ₁	T _Z	9	15	6	8	21	21
B ₂	T _Y	9	15	6	8	21	21
B ₃	T _X	9	15	6	8	21	21
153						168	
321 oscillations toutes actives en effet Raman							

tions possibles dont les notations, la symétrie par rapport aux 3 axes OX, OY, OZ et les règles de sélection Raman et infra-rouge sont rappelées ci-dessous (36) :

$$\begin{array}{lll}
 A_1(s \ s \ s) & \epsilon_{jk} \neq 0 & \\
 B_1(a \ a \ s) & \epsilon_{xy} \neq 0 & M_x \\
 B_2(a \ s \ a) & \epsilon_{xz} \neq 0 & M_y \\
 B_3(s \ a \ a) & \epsilon_{yz} \neq 0 & M_z
 \end{array}$$

3° VIBRATIONS INTERNES DU TÉTRAÈDRE RÉGULIER SO₄. — Le tétraèdre régulier SO₄ appartient au groupe T_d($\bar{4} \ 3 \ m$). Exprimés dans le système d'axes UVW adopté (fig. 5), les tenseurs des quatre oscillations fondamentales (22) (36) toutes 4 actives en effet Raman sont :

$$\begin{array}{ccc}
 \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| & \left| \begin{array}{ccc} m & 0 & 0 \\ 0 & n & 0 \\ 0 & 0 & p \end{array} \right| & \left| \begin{array}{ccc} 0 & q & r \\ q & 0 & s \\ r & s & 0 \end{array} \right| \\
 \nu_1 \text{ (type } A_1) & \nu_2 \text{ (type } E) & \nu_3 \text{ et } \nu_4 \text{ (type } F_2)
 \end{array}$$

Les valeurs des coefficients m, n, p, q, r, s de ces tenseurs ont été données par L. Couture et J.-P. Mathieu (12) après attribution de 2 coordonnées normales q' et q'' à la vibration doublement dégénérée E, et de 3 coordonnées normales q', q'', q''' à chacune des vibra-

tions triplement dégénérées F_2 . Seules les 2 vibrations triplement dégénérées ν_3 et ν_4 sont actives en infra-rouge. Dans le cas particulier de l'ion libre SO_4^{--} les fréquences expérimentales sont :

- $\nu_1 = 980 \text{ cm}^{-1}$ (simple totalement symétrique);
- $\nu_2 = 458 \text{ cm}^{-1}$ (doublement dégénérée de déformation);
- $\nu_3 = 615 \text{ cm}^{-1}$ (triplement dégénérée de déformation);
- $\nu_4 = 1105 \text{ cm}^{-1}$ (triplement dégénérée de valence).

4° HYPOTHÈSES FAITES ET MARCHE GÉNÉRALE DU CALCUL. — a) L'abaissement de symétrie de l'ion dans le cristal se manifestera par une cessation des dégénérescences. Chaque oscillation dégénérée de l'ion libre se décomposera en oscillations simples, en nombre égal au degré de dégénérescence. Les oscillations internes du cristal seront obtenues en couplant les diverses oscillations simples des 4 ions de la maille. De ce fait, chaque oscillation simple de l'ion de symétrie C_1 donnera 4 oscillations internes du cristal de types A_1, B_1, B_2, B_3 , toutes actives en effet Raman. Si toutes ces oscillations sont séparées dans l'échelle des fréquences, ce sont 36 vibrations internes du cristal, provenant de l'ion SO_4^{--} , que l'on doit avoir. On retrouve ainsi les 36 vibrations internes de l'ion SO_4^{--} prévues au tableau I, à savoir :

- 4 de fréquences voisines de 980 cm^{-1} constituant l'ensemble E_1 ;
- 8 de fréquences voisines de 458 cm^{-1} constituant l'ensemble E_2 ;
- 12 de fréquences voisines de 615 cm^{-1} constituant l'ensemble E_3 ;
- 12 de fréquences voisines de 1105 cm^{-1} constituant l'ensemble E_4 .

b) Pour calculer les intensités relatives des raies d'un même ensemble, je supposerai, ainsi que l'a fait Mlle Couture dans l'étude des sulfates holoédres, que l'abaissement de symétrie de l'ion dans le cristal affecte peu les variations de polarisabilité de l'ion : celles-ci seront par suite sensiblement les mêmes que dans l'ion libre.

J'admettrai également que l'ion SO_4^{--} conserve toujours, en première approximation, le plan XZ comme plan de symétrie (pseudo-symétrie). Ces deux approximations permettent de garder pour l'ion, engagé dans le cristal, les mêmes tenseurs relatifs aux divers mouvements simples que dans l'ion libre.

c) Les axes UVW du tétraèdre étant différents des axes de la maille, on aura à appliquer les formules générales de changement d'axes (36) :

$$(1) \quad C_{jk} = \sum_{j'k'} C_{j'k'} \cdot \cos(j', j) \cdot \cos(k', k)$$

pour avoir les tenseurs rapportés aux axes cristallographiques XYZ.

d) Les coordonnées normales avec lesquelles sont décrites les vibrations du tétraèdre n'ont pas, dans le cas des vibrations ν_3 et ν_4 triplement dégénérées, la même symétrie que les coordonnées normales

compatibles avec le réseau, ce qui amène à faire une transformation orthogonale pour passer de l'un à l'autre de ces systèmes de trois coordonnées normales.

e) Il faut ensuite, suivant la méthode de J. Cabannes et R. Aynard (7), coupler les vibrations des quatre ions de la maille pour obtenir les tenseurs correspondant aux diverses oscillations du cristal. Le tenseur relatif à chaque vibration de la maille est obtenu en faisant la somme algébrique des tenseurs relatifs aux quatre ions de celle-ci, conformément à la symétrie des vibrations. Rappelons que l'on passe :

de l'ion I à l'ion II par rotation autour de OX,
de l'ion I à l'ion IV par rotation autour de OY,
de l'ion I à l'ion III par rotation autour de OZ.

Les tenseurs relatifs aux trois autres ions II, III et IV de la maille se déduisent du tenseur relatif à l'ion I par les règles habituelles de transformation tensorielle à la suite d'une rotation de π autour d'un axe binaire, ce qui conduit à changer de signe les termes :

ε_{xy} et ε_{xz} pour passer de l'ion I à l'ion II,
 ε_{xy} et ε_{yz} pour passer de l'ion I à l'ion III,
 ε_{zx} et ε_{zy} pour passer de l'ion I à l'ion IV,

les valeurs des autres termes restant les mêmes.

TABLEAU II

Types	Symétrie (ordre XYZ)	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}
A ₁	s s s	+	+	+	+
B ₁	a a s	+	—	+	—
B ₂	a s a	+	—	—	+
B ₃	s a a	+	+	—	—

Puis, conformément au tableau II des changements de signe (par rapport à l'ion I) des coordonnées normales relatives aux ions II, III et IV suivant chaque type de vibration d'ensemble permise dans la maille, on en déduit les tenseurs des différentes vibrations A₁, B₁, B₂, B₃.

5° *Calcul des vibrations internes de SO₄*. — Le tableau III donne les cosinus directeurs des axes UVW de l'ion SO₄ dans le système d'axes XYZ du cristal.

TABLEAU III

	U	V	W
X	$\sin \alpha$	$-\frac{\cos \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{\cos \alpha}{\sqrt{2}}$
Y	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
Z	$\cos \alpha$	$\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}$

Ensemble E₁.

Cet ensemble dérive de la vibration simple totalement symétrique ν_1 . Avec les hypothèses faites, le tenseur des polarisabilités dérivé de l'ion dans le cristal sera :

$$\frac{\partial(T)}{\partial q} = c \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \text{ (axes UVW).}$$

Par *changement d'axes et couplage* on déduit les tenseurs, rapportés aux axes XYZ du cristal, des vibrations de la maille dérivant par couplage de cette oscillation simple. On retrouve le tenseur :

$$4c \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \text{ pour la vibration A}_1 \text{ (axes XYZ)}$$

et *zéro* pour les autres vibrations B_1, B_2, B_3 .

Donc seule doit apparaître la vibration A_1 avec une intensité *constante* dans tous les cas.

Ensemble E₂.

Cet ensemble dérive de la vibration doublement dégénérée E_2 dont les tenseurs des polarisabilités dérivés, rapportés aux axes UVW de l'ion, avec deux coordonnées normales q' et q'' quelconques, sont respectivement (10) :

$$\left[\frac{\partial(T)}{\partial q'} \right]_0 = \begin{vmatrix} -a - b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -a + b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2a \end{vmatrix}$$

$$\left[\frac{\partial(T)}{\partial q''} \right]_0 = \begin{vmatrix} -b + a\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -b - a\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{vmatrix}$$

Avec les hypothèses simplificatrices faites (plan XZ de pseudométrie pour l'ion), je choisirai la coordonnée normale q' de façon qu'elle soit relative à un mouvement symétrique par rapport au plan XZ, l'autre q'' étant relative à un mouvement antisymétrique par rapport à ce plan.

a) *Premier tenseur* : $s(XZ)$. — α) Le *changement d'axes* pour rapporter le premier $\frac{\partial(T)}{\partial q'}$ de ces tenseurs aux axes XYZ du cristal donne les termes ϵ du tenseur T' .

β) La *condition* $s(XZ)$ de *symétrie* par rapport au plan XZ : $\epsilon'_{XY} = \epsilon'_{YZ} = 0$ donne alors la relation $b = a\sqrt{3}$, d'où le tenseur :

$$T' = 2a \begin{vmatrix} \cos^2 \alpha - 2 \sin^2 \alpha & 0 & -3 \sin \alpha \cos \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -3 \sin \alpha \cos \alpha & 0 & \sin^2 \alpha - 2 \cos^2 \alpha \end{vmatrix} \begin{array}{l} \text{correspondant à} \\ \text{l'oscillation} \\ \text{de l'ion I.} \end{array}$$

γ) La *couplage* des oscillations des 4 ions dans la maille donne les tenseurs :

$$8a \begin{vmatrix} \cos^2 \alpha - 2 \sin^2 \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \alpha - 2 \cos^2 \alpha \end{vmatrix} \text{ pour la vibration } A_1$$

$$8a \begin{vmatrix} 0 & 0 & -3 \sin \alpha \cos \alpha \\ 0 & 0 & 0 \\ -3 \sin \alpha \cos \alpha & 0 & 0 \end{vmatrix} \text{ pour la vibration } B_2$$

et *zéro* pour les deux autres vibrations possibles B_1 et B_3 .

b) *Second tenseur* : $a(XZ)$. — De la même façon on rapporte le tenseur $\frac{\partial(T)}{\partial q''}$ aux axes XYZ du cristal, on utilise la condition d'antisymétrie par rapport au plan XZ, $\epsilon_{XX} = \epsilon_{YY} = \epsilon_{ZZ} = \epsilon_{XZ} = 0$, qui se traduit par la condition $b = a\sqrt{3}$, comme pour l'oscillation q' , d'où le tenseur :

$$T'' = 2a \begin{vmatrix} 0 & -\sqrt{3} \cos \alpha & 0 \\ -\sqrt{3} \cos \alpha & 0 & \sqrt{3} \sin \alpha \\ 0 & \sqrt{3} \sin \alpha & 0 \end{vmatrix} \begin{array}{l} \text{correspondant à} \\ \text{l'oscillation de} \\ \text{l'ion I.} \end{array}$$

Par couplage des oscillations des 4 ions on a les tenseurs :

$$8a \begin{vmatrix} 0 & -\sqrt{3} \cos \alpha & 0 \\ -\sqrt{3} \cos \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \text{ pour } B_1 ;$$

$$8a \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} \sin \alpha \\ 0 & \sqrt{3} \sin \alpha & 0 \end{vmatrix} \text{ pour } B_3,$$

et *zéro* pour les deux autres vibrations possibles A_1 et B_2 .

Ensembles E_3 et E_4 .

Ces ensembles dérivent respectivement des vibrations triplement dégénérées ν_3 et ν_4 . A chacune de ces vibrations correspondent 3 coordonnées normales q' , q'' et q''' et 3 tenseurs des polarisabilités dérivés (10) :

$$\frac{\partial(T)}{\partial q'} = d \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} ; \quad \frac{\partial(T)}{\partial q''} = d \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} ;$$

$$\frac{\partial(T)}{\partial q'''} = d \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

a) *Changement d'axes.* — Le changement d'axes ($UVW \rightarrow XYZ$) donne les 3 tenseurs T' , T'' et T''' .

$$T' = d \begin{vmatrix} -\cos^2 \alpha & 0 & \frac{\sin 2\alpha}{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{\sin 2\alpha}{2} & 0 & -\sin^2 \alpha \end{vmatrix},$$

$$T'' = \frac{d}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sin 2\alpha & -\sin \alpha & \cos 2\alpha \\ -\sin \alpha & 0 & -\cos \alpha \\ \cos 2\alpha & -\cos \alpha & -\sin 2\alpha \end{vmatrix},$$

$$T''' = \frac{d}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} -\sin 2\alpha & -\sin \alpha & -\cos 2\alpha \\ -\sin \alpha & 0 & -\cos \alpha \\ -\cos 2\alpha & -\cos \alpha & \sin 2\alpha \end{vmatrix}.$$

Ces 3 tenseurs, rapportés aux axes XYZ, sont toujours relatifs aux coordonnées normales q' , q'' et q''' dont la symétrie par rapport aux axes binaires UVW du tétraèdre est : $q's(U)$, $a(V)$, $a(W)$; $q''a(U)$, $s(V)$, $a(W)$; $q'''a(U)$, $a(V)$, $s(W)$.

b) *Changement de coordonnées normales.* — Si l'on admet, en première approximation, que l'ion SO_4 garde uniquement le plan XZ comme plan de symétrie (groupe C_{1h}), il doit avoir au total 6 vibrations simples $s(\text{XZ})$ et 3 vibrations simples $a(\text{XZ})$. La vibration ν_1 est $s(\text{XZ})$, la vibration ν_2 donne 2 oscillations, l'une $s(\text{XZ})$, l'autre $a(\text{XZ})$; il restera donc 4 oscillations $s(\text{XZ})$ et 2 $a(\text{XZ})$ provenant de la cessation de dégénérescence des oscillations triplement dégénérées des vibrations ν_3 et ν_4 de l'ion libre (chacune se décomposant en 2 oscillations $s(\text{XZ})$ et 1 oscillation $a(\text{XZ})$). Je choisirai donc pour les vibrations dans la maille XYZ :

- 1 coordonnée normale q_1 $a(\text{XZ})$
 2 coordonnées normales q_2 et q_3 $s(\text{XZ})$.

Il va donc falloir faire un changement de coordonnées normales pour passer de q' , q'' , q''' à q_1 , q_2 , q_3 en utilisant la transformation orthogonale suivante :

$$(2) \quad \begin{cases} q' = a_1 q_1 + a_2 q_2 + a_3 q_3, \\ q'' = b_1 q_1 + b_2 q_2 + b_3 q_3, \\ q''' = c_1 q_1 + c_2 q_2 + c_3 q_3. \end{cases}$$

D'une façon générale on doit avoir :

$$\begin{aligned} T &= T_0 + \frac{\partial T}{\partial q'} q' + \frac{\partial T}{\partial q''} q'' + \frac{\partial T}{\partial q'''} q''' \\ T &= T_0 + \frac{\partial T}{\partial q_1} q_1 + \frac{\partial T}{\partial q_2} q_2 + \frac{\partial T}{\partial q_3} q_3 \end{aligned}$$

en désignant par T_1 , T_2 , T_3 les tenseurs dérivés, rapportés aux axes XYZ, correspondant aux coordonnées normales q_1 , q_2 , q_3 . On aura la relation de correspondance :

$$T'q' + T''q'' + T'''q''' = T_1q_1 + T_2q_2 + T_3q_3.$$

En portant les valeurs (2) de q' , q'' et q''' écrites plus haut on en tire les formules de transformation :

$$(3) \quad \begin{cases} T_1 = a_1.T' + b_1.T'' + c_1.T''' \\ T_2 = a_2.T' + b_2.T'' + c_2.T''' \\ T_3 = a_3.T' + b_3.T'' + c_3.T''' \end{cases}$$

où figurent les 9 constantes a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 , ... introduites par les relations (2) d'orthogonalité.

α) *Tenseur* T_1 . — Ce tenseur a pour termes :

$$\varepsilon_{xx} = d \left(-a_1 \cos^2 \alpha + b_1 \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} - c_1 \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} \right),$$

$$\varepsilon_{yy} = d(a_1),$$

$$\varepsilon_{zz} = d \left(-a_1 \sin^2 \alpha - b_1 \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} + c_1 \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} \right),$$

$$\varepsilon_{xz} = d \left(a_1 \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} + b_1 \frac{\cos 2\alpha}{\sqrt{2}} - c_1 \frac{\cos 2\alpha}{\sqrt{2}} \right) \dots$$

Les conditions d'antisymétrie par rapport au plan XZ étant :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{zx} = 0,$$

on en déduit les relations entre les coefficients a_1, b_1, c_1 :

$$a_1 = 0; \quad b_1 = c_1.$$

β) *Tenseur* T_2 . — Ce tenseur a ses termes déduits de ceux de T_1 en remplaçant les indices 1 des coefficients a, b, c , par l'indice 2. Les conditions de symétrie par rapport au plan XZ étant $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xy} = 0$, on en déduit la relation entre les coefficients a_2, b_2, c_2 :

$$b_2 + c_2 = 0.$$

γ) *Tenseur* T_3 . — Ce tenseur a ses termes déduits de ceux de T_1 en remplaçant les indices 1 des coefficients a, b, c , par l'indice 3. Les conditions de symétrie par rapport au plan XZ conduisent à la relation entre les coefficients a_3, b_3, c_3 : $b_2 + c_3 = 0$.

En résumé nous avons les 4 relations suivantes entre les 9 coefficients $a, b, c, \dots$, de la transformation orthogonale :

$$(4) \quad a_1 = 0; \quad c_1 = b_1; \quad c_2 = -b_2; \quad c_3 = -b_3.$$

Les formules (2) de transformation des coordonnées normales deviennent alors :

$$(5) \quad \begin{cases} q' = a_2 q_2 + a_3 q_3, \\ q'' = b_1 q_1 + b_2 q_2 + b_3 q_3, \\ q''' = b_1 q_1 - b_2 q_2 - b_3 q_3. \end{cases}$$

Les 6 relations d'orthogonalité se réduisent ici à 4 :

$$\begin{aligned} a_2^2 + a_3^2 &= 1, & b_1^2 - b_2^2 - b_3^2 &= 0, \\ b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 &= 1, & a_2 b_2 + a_3 b_3 &= 0. \end{aligned}$$

Ces 4 équations comportent 5 inconnues : a_2, a_3, b_1, b_2, b_3 : l'une d'elles est donc arbitraire. La forme de la première de ces équations amène à poser : $a_2 = \cos \theta$ d'où : $a_3 = \sin \theta$.

La résolution de ces équations donne alors :

$$b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad b_3 = \frac{\cos \theta}{\sqrt{2}} \quad b_2 = \frac{-\sin \theta}{\sqrt{2}}.$$

Les relations (5) deviennent par la suite :

$$(6) \quad \begin{cases} q' = q_2 \cos \theta + q_3 \sin \theta, \\ q'' = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2 \sin \theta + q_3 \cos \theta), \\ q''' = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2 \sin \theta - q_3 \cos \theta). \end{cases}$$

En remplaçant dans les expressions (3) des tenseurs T_1 , T_2 et T_3 , les coefficients a , b , c , par leurs valeurs calculées, on a les expressions de ces trois tenseurs relatifs à l'ion I en fonction : de l'angle α qui fixe la position de l'ion SO_4 dans la maille et d'un paramètre, l'angle θ , qui détermine la façon dont se fait la cessation de dégénérescence dans le plan XZ (10) (les tenseurs étant symétriques, tous les termes ne sont pas écrits, afin d'alléger l'écriture) :

$$T_1 = d \begin{vmatrix} 0 & -\sin \alpha & 0 \\ & 0 & -\cos \alpha \\ a(\text{XZ}) & & 0 \end{vmatrix},$$

$$T_2 = d \begin{vmatrix} -\cos \theta \cos^2 \alpha & 0 & \frac{\cos \theta \cdot \sin 2\alpha}{2} - \sin \theta \cdot \cos 2\alpha \\ s(\text{XZ}) & -\sin \theta \cdot \sin 2\alpha & 0 \\ & \cos \theta & -\cos \theta \cdot \sin^2 \alpha + \sin \theta \cdot \sin 2\alpha \end{vmatrix}$$

$$T_3 = d \begin{vmatrix} -\sin \theta \cdot \cos^2 \alpha & 0 & \frac{\sin \theta \cdot \sin 2\alpha}{2} + \cos \theta \cdot \cos 2\alpha \\ s(\text{XZ}) & +\cos \theta \cdot \sin 2\alpha & 0 \\ & \sin \theta & -\sin \theta \cdot \sin^2 \alpha - \cos \theta \cdot \sin 2\alpha \end{vmatrix}$$

c) *Couplages*. — Le couplage des oscillations des 4 ions donne pour les vibrations de la maille les tenseurs suivants rapportés aux axes XYZ de la maille :

α) Provenant de l'oscillation de tenseur T_1 $a(\text{XZ})$:

$$B_1 = 4d \begin{vmatrix} 0 & -\sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

$$B_3 = 4d \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\cos \alpha \\ 0 & -\cos \alpha & 0 \end{vmatrix}; \quad A_1 = B_2 = 0.$$

β) Provenant de l'oscillation de tenseur T_2 $s(XZ)$:

$$A_1 = 4d \begin{vmatrix} -\sin \theta \cdot \sin 2\alpha & 0 & 0 \\ -\cos \theta \cdot \cos 2\alpha & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & \sin \theta \cdot \sin 2\alpha \\ 0 & 0 & -\cos \theta \cdot \sin^2 \alpha \end{vmatrix} ;$$

$$B_2 = 4d \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\sin \theta \cos 2\alpha \\ 0 & 0 & +\frac{1}{2} \cos \theta \sin 2\alpha \\ -\sin \theta \cos 2\alpha & 0 & 0 \\ +\frac{1}{2} \cos \theta \sin 2\alpha & 0 & 0 \end{vmatrix} ; B_1 = B_3 = 0.$$

γ) Provenant de l'oscillation de tenseur T_3 $s(XZ)$:

$$A_1 = 4d \begin{vmatrix} \cos \theta \sin 2\alpha & 0 & 0 \\ -\sin \theta \cos^2 \alpha & \sin \theta & 0 \\ 0 & 0 & -\cos \theta \sin 2\alpha \\ 0 & 0 & -\sin \theta \sin^2 \alpha \end{vmatrix} ;$$

$$B_2 = 4d \begin{vmatrix} 0 & 0 & \cos \theta \cos 2\alpha \\ 0 & 0 & +\frac{1}{2} \sin \theta \sin 2\alpha \\ \cos \theta \cos 2\alpha & 0 & 0 \\ +\frac{1}{2} \sin \theta \sin 2\alpha & 0 & 0 \end{vmatrix} ; B_1 = B_3 = 0.$$

Remarque. — Toutes les expressions trouvées pour les tenseurs des vibrations de l'ion SO_4^{--} dans la maille de symétrie D_2 sont identiques à celles trouvées (10) pour les mêmes vibrations dans la maille de symétrie plus élevée D_{2h} . Cela tient à l'hypothèse introduite, celle du plan de pseudo-symétrie XZ .

6° INFLUENCE DE L'ABAISSEMENT DE SYMÉTRIE DE L'ION DANS LE CRISTAL. — Les tenseurs relatifs aux oscillations d'un ion, rapportés aux axes XYZ du cristal se ramènent donc, avec les hypothèses faites, à 3 types :

$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	pour l'oscillation, provenant de la vibration totalement symétrique de l'ion libre,
$\begin{vmatrix} A & 0 & D \\ 0 & B & 0 \\ D & 0 & C \end{vmatrix}$	pour les oscillations, provenant d'une cessation de dégénérescence, qui sont <i>symétriques</i> par rapport au plan XZ , $s(XZ)$,
$\begin{vmatrix} 0 & M & 0 \\ M & 0 & N \\ 0 & N & 0 \end{vmatrix}$	pour celles qui sont <i>antisymétriques</i> par rapport à ce plan, $a(XZ)$.

Comme je l'ai fait remarquer, dans le sulfate de magnésium à $7\text{H}_2\text{O}$ le tétraèdre SO_4 est disposé symétriquement par rapport à ce plan XZ, mais celui-ci n'est plus un plan de symétrie pour l'ion SO_4^{--} . L'hypothèse faite, à savoir l'existence du plan de symétrie XZ pour l'ion SO_4^{--} dans le cristal, a permis de trouver les tenseurs des oscillations de l'ion rapportés aux axes XYZ du cristal. *Ces tenseurs ainsi obtenus doivent être modifiés* (4) (5).

Hypothèse. — L'abaissement de symétrie de l'ion devrait se traduire par l'apparition de coefficients ϵ , non nuls mais vraisemblablement petits, à la place des coefficients nuls des expressions précédentes. De même cet abaissement devrait produire une légère modification des coefficients finis de ces expressions, modification que je marquerai en accentuant ces coefficients finis. Ces modifications aux tenseurs obtenus seront d'autant plus petites que la perturbation apportée par l'abaissement de symétrie sera plus faible.

Les tenseurs de départ, relatifs à l'un des ions dans le cristal, seront donc de la forme :

$\begin{vmatrix} a' & \epsilon_{XY} & \epsilon_{XZ} \\ \epsilon_{XY} & b' & \epsilon_{YZ} \\ \epsilon_{XZ} & \epsilon_{YZ} & c' \end{vmatrix}$	avec $a' \neq b' \neq c'$ pour la vibration provenant de l'oscillation <i>totale</i> ment symétrique de l'ion libre,
$\begin{vmatrix} A' & \epsilon_{XY} & D' \\ \epsilon_{XY} & B' & \epsilon_{YZ} \\ D' & \epsilon_{YZ} & C' \end{vmatrix}$	pour les vibrations provenant d'une cessation de dégénérescence, qui sont <i>pseudo-symétriques</i> par rapport à XZ,
$\begin{vmatrix} \epsilon_{XX} & M' & \epsilon_{XZ} \\ M' & \epsilon_{YY} & N' \\ \epsilon_{XZ} & N' & \epsilon_{ZZ} \end{vmatrix}$	pour celles qui sont <i>pseudo-antisymétriques</i> par rapport à ce plan.

Dans ces conditions, lorsqu'on couple les oscillations des 4 ions SO_4^{--} de la maille, on trouve que les raies d'un même ensemble se divisent d'une façon générale en deux groupes :

1^o des raies que nous appellerons *fortes*, auxquelles correspondent des tenseurs qui, par suite de la position symétrique du tétraèdre SO_4 par rapport au plan XZ ne contiendront que les coefficients finis $a', b', \dots, A', \dots, M', \dots$; ce sont ceux qui ont déjà été calculés si l'on fait abstraction des légères modifications des coefficients $a', b', \dots$, par rapport à $a, b, \dots$;

2^o des raies auxquelles correspondent des tenseurs ne contenant que les coefficients ϵ et qui devraient être des raies toujours *faibles*. Ces raies remplacent les raies, d'intensité nulle en première approximation, dans les vibrations de la maille : elles sont donc du même type que celles-ci. On est ainsi conduit à un nombre double de vibrations possibles, par rapport à celui obtenu dans l'étude des sulfates holoédres.

En résumé, si l'on tient compte de la perte de symétrie subie par l'ion engagé dans le cristal, par suite de la dyssymétrie de son entourage, l'ensemble E_1 devrait comprendre :

- 1 raie forte de type A_1 ,
- 3 raies faibles de types B_1, B_2, B_3 .

Dans les ensembles provenant des cessations de dégénérescence de l'ion libre : les oscillations *pseudo-symétriques* de l'ion, par rapport au plan XZ, devraient donner chacune

- 2 raies fortes de types A_1 et B_2 ,
- 2 raies faibles de types B_1 et B_3 ;

les oscillations *pseudo-antisymétriques* de l'ion par rapport au plan XZ, devraient donner chacune

- 2 raies fortes de types B_1 et B_3 ,
- 2 raies faibles de types A_1 et B_2 .

Le tableau général IV de ces résultats pour les 4 ensembles E_1, E_2, E_3, E_4 , avec les valeurs des intensités de chaque raie est donné ci-après.

(Chapitre III)

B : Résultats expérimentaux (voir fig. 10).

Ensemble E_1 .

Cet ensemble provenant de la fréquence symétrique $\nu_1 = 980 \text{ cm}^{-1}$ de l'ion, ne comporte qu'une raie de type A_1 , d'intensité extrêmement forte et paraissant constante quel que soit le cas. Aucune des trois raies « faibles » prévues (tableau IV) : $B_1(\epsilon_{xy})$, $B_2(\epsilon_{xz})$ et $B_3(\epsilon_{yz})$ n'est apparue sur aucun cliché malgré les longs temps de pose pratiqués.

Les sulfates anhydres : barytine (10), anhydrite (11) ayant donné lieu à des variations importantes, selon les cas d'observation, des termes ϵ_{jj}^2 prévus égaux eux aussi, j'ai fait six nouveaux clichés avec des temps de pose considérablement réduits et des conditions expérimentales parfaitement constantes, donc favorables aux déterminations précises : aucune variation d'intensité n'a pu être mise en évidence, les seules fluctuations observées étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience (3 p. 100 seulement dans ces conditions privilégiées). De même, comme prévu, aucune variation de fréquence n'intervient d'un

TABLEAU IV

Ion libre	Ion dans la maille	Type	Cas	Intensités relatives		
					Pour $\alpha = 35^\circ$	(*)
Simple ν_1 980 cm^{-1}	pseudo $s(XZ)$	A_1 B_1, B_2, B_3	2-4	$\epsilon_{XX}^2 = a'^2$		1
			1-3	$\epsilon_{YY}^2 = b'^2$		1
			5-6	$\epsilon_{ZZ}^2 = c'^2$	avec $a' \neq b' \neq c'$	1
				Faibles		
Double ν_2 458 cm^{-1}	pseudo $s(XZ)$ q'	A_1	2-4	$\epsilon_{XX}^2 = (\cos^2 \alpha - 2 \sin^2 \alpha)^2$	10^{-4}	0
			1-3	$\epsilon_{YY}^2 = 1$	1	1
		B_2 B_1, B_3	5-6	$\epsilon_{ZZ}^2 = (\sin^2 \alpha - 2 \cos^2 \alpha)^2$	1,024	1
				$\epsilon_{XZ}^2 = 9 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha$	1,987	2
				Faibles		
	pseudo $a(XZ)$ q''	B_1 B_3 A_1, B_2		$\epsilon_{XY}^2 = 3 \cos^2 \alpha$	2,013	2
				$\epsilon_{YZ}^2 = 3 \sin^2 \alpha$	0,988	1
				Faibles		
Triples ν_3 615 cm^{-1} et ν_4 1 105 cm^{-1}	pseudo $a(XZ)$ q_1	B_1 B_3 A_1, B_2		$\epsilon_{XY}^2 = \sin^2 \alpha$	0,329	1 (**)
				$\epsilon_{YZ}^2 = \cos^2 \alpha$	0,671	2
				Faibles		
	pseudo $s(XZ)$ q_2	A_1	2-4	$\epsilon_{XX}^2 = (\sin \theta \sin 2\alpha + \cos \theta \cos^2 \alpha)^2$		
			1-3	$\epsilon_{YY}^2 = \cos^2 \theta$		
		B_2 B_1, B_3	5-6	$\epsilon_{ZZ}^2 = (\sin \theta \sin 2\alpha - \cos \theta \sin^2 \alpha)^2$		
				$\epsilon_{XZ}^2 = (-\sin \theta \cos 2\alpha + \frac{1}{2} \cos \theta \sin 2\alpha)^2$		
				Faibles		
	pseudo $s(XZ)$ q_3	A_1	2-4	$\epsilon_{XX}^2 = (\cos \theta \sin 2\alpha - \sin \theta \cos^2 \alpha)^2$		
			1-3	$\epsilon_{YY}^2 = \sin^2 \theta$		
		B_2 B_1, B_3	5-6	$\epsilon_{ZZ}^2 = (\cos \theta \sin 2\alpha + \sin \theta \sin^2 \alpha)^2$		
				$\epsilon_{XZ}^2 = (\cos \theta \cos 2\alpha + \frac{1}{2} \sin \theta \sin 2\alpha)^2$		
				Faibles		

(*) Valeurs arrondies et normalisées par ensemble.

(**) Les intensités n'étant comparables qu'à l'intérieur d'un même ensemble, il est commode ici de prendre des valeurs entières.

cas à l'autre. « L'abaissement de symétrie de l'ion SO_4^{--} dans le cristal n'a pas de répercussion sensible sur la vibration totalement symétrique A_1 de l'ensemble E_1 de l'ion ainsi perturbé ».

Influence du cation sur la fréquence et l'intensité de A_1 . — Dans les mêmes conditions privilégiées que précédemment j'ai comparé la raie A_1 de l'epsomite à celle de la goslarite et j'ai trouvé :

a) leurs intensités égales ;

b) leurs fréquences légèrement différentes :

$$984,9 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \text{SO}_4\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_7$$

$$983,3 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \text{SO}_4\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$$

ce qui confirme l'existence et le sens de la différence de fréquence déjà constatée bien que très faible (26).

« La nature du cation n'a pas d'influence sensible sur l'intensité de la raie A_1 de l'ensemble E_1 ; au cation le plus lourd correspond la fréquence la plus faible ».

Ces résultats sont dus à l'action d'écran des 6 molécules d'eau groupées en octaèdre autour du cation métal.

Ensemble E_2 .

Cet ensemble provenant de la fréquence doublement dégénérée $\nu_2 = 458 \text{ cm}^{-1}$ comprend 4 raies fortes et 4 raies faibles réparties sur un intervalle de fréquence d'une trentaine de cm^{-1} . Les spectres des 2 cristaux, epsomite et goslarite, sont en tous points semblables entre eux avec des différences de fréquence de seulement quelques cm^{-1} d'un cristal à l'autre.

Les prévisions théoriques (tableau IV) avaient donné 4 raies « fortes » A_1 , B_2 et B_1 , B_3 dont les types sont bien ceux des raies fortes observées et 4 raies « faibles » B_1 , B_3 et A_1 , B_2 dont les représentants des types B_1 et B_2 sont absents sur les spectres expérimentaux tandis que les types A_1 et B_3 ont deux représentants chacun (tableau V).

TABLEAU V

(Ensemble E_2).

Types	Raies « fortes »				Raies « faibles »	
	B_1	B_3	A_1	B_2	A_1	B_3
Epsomite (Mg) . . .	446	447	449	461	462 et 468	466 et 471 cm^{-1}
Goslarite (Zn) . . .	441	446	446	460	461 et 470	463 et 469 cm^{-1}

La séparation des fréquences, par cessation de la dégénérescence et couplage, est de l'ordre de 15 à 20 cm^{-1} pour les raies « fortes » ; les raies faibles ont toutes une fréquence supérieure à $\nu_2 = 458 \text{ cm}^{-1}$ et couvrent un intervalle d'une dizaine de cm^{-1} seulement.

Le tableau VI donne les intensités ⁽¹⁾ des *raies fortes* (intensités relatives par rapport à celle de la raie A_1 dans le cas 1).

TABLEAU VI
(Ensemble E_2).

Types	A_1			B_1	B_2	B_3
Cas	I-3 I	2-4 O	5-6 I	3-4 2	2-5 2	I-6 I
Int. calculées .	[I, O]	I, O	O O	F F	2, O I, 9	I, 7 —
Intensités (Mg). mesurées (Zn).	[I, O]	I, O	O O	— I, 2	2, 5 I, 6	2, 6 —
						O, 8 — O, 9 I, 3

L'accord des valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant dans l'ensemble. En particulier l'absence totale dans les cas 2 et 4 de la raie « forte » A_1 est un *fait frappant*. Cette raie A_1 , prévue « forte », apparaît réellement forte dans les cas 1, 3, 5 et 6 : par suite, la valeur nulle de son intensité dans les seuls cas 2 et 4 est à souligner. Cette concordance entre le calcul et l'expérience justifie les hypothèses faites et confirme la valeur de l'angle α fait par l'axe OZ de la maille avec l'axe C_2 (perpendiculaire à OY) de l'ion SO_4^{--} , angle trouvé égal à 35° par l'étude aux rayons X.

Ensemble E_3 .

Dans cet ensemble, provenant de la fréquence triplement dégénérée $\nu_3 = 615 \text{ cm}^{-1}$, l'étalement des fréquences, par cessation de dégénérescence et couplage, est d'une trentaine de cm^{-1} , avec la plus grande partie de l'énergie transportée étalée sur moins de 10 cm^{-1} . Cet ensemble est donc beaucoup plus resserré que l'ensemble E_2 (ce qui peut restreindre le nombre de fréquences séparables) ; il comprend 3 raies fortes et larges de types A_1 , B_1 et B_3 et une bande de type B_2 (diffuse

(1) Les intensités de chacune des raies B_1 , B_2 , B_3 n'ont pu être mesurées que dans les deux cas où la raie étalon 984 cm^{-1} apparaît *en même temps* sur les clichés correspondants. Dans les quatre autres cas ces raies existent naturellement ; leurs intensités relatives paraissent être du même ordre de grandeur que celles mesurées.

et d'intensité moyenne s'affaiblissant vers les grandes longueurs d'onde) d'où émergent 2 fréquences.

Les spectres des 2 cristaux se ressemblent à s'y méprendre, avec

TABLEAU VII
(Ensemble E_3).

Types	A ₁	B ₂	B ₁	B ₃	
a) <i>Théorie</i> :					
Raies « fortes » { Nombre .	2	2	1	1	
Intensité .	[fonction de θ]		[1]	[2]	
Raies « faibles » : Nombre .	1	1	2	2	
b) <i>Expérience</i> :					
SO ₄ Mg { Fréquence cm ⁻¹ .	611	615	638	619	615
Intensité	1,95 (*)	0,25	0,36	1,5	1,1
SO ₄ Zn { Fréquence cm ⁻¹ .	609	615	638	616	612
Intensité	1,8 (*)	f	0,75	1,2	1,2
(*) Moyenne des trois groupes de cas 1-3, 2-4, 5-6.					

entre eux des différences de fréquences de 2 ou 3 cm^{-1} maximum. La faiblesse et surtout le flou de la bande de type B_2 contrastent dans les spectres respectifs avec la force et la netteté de la raie de même type B_2 de l'ensemble E_2 (c'est la même remarque que je ferai d'ailleurs aussi pour les bandes, de ce même type B_2 , faisant partie de l'ensemble E_4). Le tableau VII comporte : a) le rappel des prévisions théoriques (nombre et intensités des raies « fortes », nombre des raies « faibles », par type d'oscillations); b) les fréquences et les intensités expérimentales pour chacun des cristaux étudiés.

Le nombre des raies distinctes observées, 5, est bien inférieur à celui, 12, des raies possibles d'après la théorie (tableau IV). Si l'on considère les 5 raies observées comme des raies « fortes », *il manque une raie forte* A_1 . D'autre part, aucune raie faible n'apparaît distinctement. Deux hypothèses sont possibles :

a) l'action dyssymétrique du champ de force entourant l'ion SO_4^{--} peut être suffisamment faible pour que les coefficients ϵ des tenseurs, relatifs aux raies faibles, soient pratiquement négligeables ;

b) cet ensemble E_3 occupant un domaine de fréquence de 30 cm^{-1} seulement, il est possible que les raies faibles aient des fréquences

assez peu différentes de celles des raies fortes de même type pour ne pouvoir être observées individuellement.

L'unique raie A_1 observée pourrait être la superposition des 2 raies « fortes » A_1 , extrêmement voisines en fréquences : les intensités des 2 composantes devraient alors s'ajouter. L'angle θ disparaît alors des expressions (tableau IV) donnant les intensités des 2 raies « fortes » A_1 , ce qui permet d'atteindre les valeurs numériques des intensités puisqu'elles deviennent connues en fonction du seul angle $\alpha = 35^\circ$. Le tableau VIII permet la comparaison des intensités calculées et observées dans les 3 groupes de cas 1-3, 2-4, 5-6 [la valeur de l'intensité expérimentale pour SO_4Mg dans les cas 1-3 a été ramenée à (1,0)] : pour le groupe de cas 2-4 les intensités expérimentales sont plus faibles que les prévisions.

TABLEAU VIII
(Raie A_1 de l'ensemble E_3).

Cas		1-3	2-4	5-6
Intensité calculée . . .	$(q_2) + (q_3)$	1	1,3	0,7
Intensité observée . . .	SO_4Mg	[1,0]	0,95	?
» » . . .	SO_4Zn	1,15	0,85	0,75

Finalement cet ensemble E_3 apporte peu de données nouvelles au problème, ni dans le sens de la vérification des prévisions, ni dans celui d'une infirmation absolue : il laisse cependant pressentir des divergences dépassant les limites acceptables.

Ensemble E_4 .

Cet ensemble, provenant de la fréquence triplement dégénérée $\nu_4 = 1\ 105\text{ cm}^{-1}$, comprend un grand nombre de raies de fréquences distinctes, d'intensités très différentes, s'étendant sur un intervalle de fréquence d'une centaine de cm^{-1} . La ressemblance des spectres des 2 cristaux étudiés est frappante dans l'ensemble et se poursuit dans le détail, des différences de quelques cm^{-1} seulement séparant les spectres respectifs. C'est précisément pour débrouiller cet ensemble E_4 que la mise en parallèle d'études menées indépendamment l'une de l'autre de chacun des 2 cristaux s'est révélée particulièrement précieuse et efficace. Elle a permis en particulier de mettre en évidence des varia-

TABLEAU IX. — Ensemble E_4 .

Types . . .	A ₁			B ₁			B ₂			B ₃		
	1-3	2-4	5-6	1-3	2-4	5-6	1-3	2-4	5-6	1-3	2-4	5-6
Cas. . . .												
(cm ⁻¹). Intensité . .	— o	I 061 F 2	— o	I 062 ff	? ff	I 078 f	I 067 ff	I 073 ff 0,1	I 075 ff	I 064 m 0,7	I 062 m	I 067 m
(cm ⁻¹). Intensité . .	— o	I 096 m 0,6	I 100 f	I 087 f 0,5	I 094 f 0,4	—	I 087 ff	I 097 ff 0,2	I 102 ff	I 080 ff	I 095 f	I 100 ff
(cm ⁻¹). Intensité . .	I 134 F I,3	— o	— o	I 146 m 0,7	I 150 f 0,5	I 148 f	I 115 f	—	—	I 145 ff	I 139 ff	I 148 ff
(cm ⁻¹). Intensité . .	— —	— —	— —	I 161 f	— —	— —	— —	— —	— —	I 164 ff	— —	I 166 fff
$SO_4Mg(H_2O)_7$, Ensemble E_4												
(cm ⁻¹). Intensité . .	— o	I 057 F I,9	I 060 ff	I 060 fff	I 067 ff	I 074 ff	I 061 ff	I 065 f 0,3	I 069 f	I 061 m 0,8	I 059 m	I 061 m I,1
(cm ⁻¹). Intensité . .	— o	I 098 m 0,6	I 096 f	I 082 f 0,3	I 091 f 0,4	I 100 ff	I 089 f	I 095 f 0,3	I 101 f	? fff	I 096 f	I 101 f 0,3
(cm ⁻¹). Intensité . .	I 129 F I,3	— o	? fff	I 142 f 0,4	I 147 f 0,4	I 137 f	I 114 f	I 124 f 0,3	I 147 fff	I 146 ff	I 140 ff	I 144 ff 0,1
(cm ⁻¹). Intensité . .	— —	— —	— —	— —	I 159 ff	— —	— —	— —	— —	I 163 ff	— —	— —

Echelle des intensités : I, I < 0,5 < 0,2 < F. I, I m. ≤ 0,5 f. ≤ 0,2 ff et fff.

tions de fréquence des raies B d'un cas d'observation à l'autre (tableau IX).

Le grand nombre de fréquences expérimentales observées dans cet ensemble E_4 est dû à 3 causes :

a) cessation de dégénérescence, avec *séparation* de la fréquence triplement dégénérée en 3 vibrations simples : chacune d'elles donnera naissance par la suite à une *zone de fréquences* ;

b) influence des *couplages* sur les fréquences des raies des divers types provenant de chacune de ces vibrations simples. Cette influence se manifeste par un *étalement des fréquences selon les types* de vibration de la maille, ainsi que par des variations d'intensité des seules raies A_1 suivant les cas d'observation ;

c) influence, sur les vibrations diffusées, de la direction de *propagation* des ondes thermo-élastiques dans les cristaux qui sont piézoélectriques (14). Cette influence se traduit par des *variations* de fréquence *selon les cas d'observation* pour une vibration de même type, au sein d'une même zone de fréquences.

1° FRÉQUENCES. — Les clichés montrent très nettement pour chacun des cristaux, et cela dans chacun des 4 types de vibration, l'existence des 3 zones de fréquence dues à la cessation de dégénérescence de ν_4 . J'ai mis ces 3 zones en évidence sur le tableau IX en groupant sur une même ligne toutes les fréquences d'une même zone (Quelques raies toujours très faibles, de fréquences plus élevées que les précédentes, figurent sur une 4^e ligne). On voit que ces 3 zones ne chevauchent pas les unes sur les autres : leurs fréquences moyennes sont (1) :

$$\text{SO}_4\text{Mg} : 1\,065 ; 1\,094 ; 1\,140 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{SO}_4\text{Zn} : 1\,062 ; 1\,095 ; 1\,137 \text{ cm}^{-1}$$

avec une moyenne générale très voisine de $1\,100 \text{ cm}^{-1}$.

La séparation des fréquences par cessation de dégénérescence donne lieu à des écarts, d'une zone à l'autre, respectivement de 30 et de 40 cm^{-1} . Cette séparation des vibrations simples résultant de la vibration triplement dégénérée ν_4 est très importante. Elle explique la largeur considérable (90 cm^{-1}) de l'ensemble E_4 , qui est en gros 3 fois plus large que l'ensemble E_3 . L'influence sur les fréquences des deux dernières causes (couplage et direction de propagation) est nettement plus faible.

(1) Ce résultat se retrouve (45) dans un cristal de $\text{SO}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ qui donne aussi trois (zones de) fréquences $1\,060$, $1\,098$ et $1\,147 \text{ cm}^{-1}$, le montage utilisé (lumière incidente naturelle) ne permettant pas la séparation des différents types de vibrations.

2° ESSAI D'ATTRIBUTION DES COORDONNÉES NORMALES. — L'origine des zones de fréquences expérimentales découle donc nettement de l'expérience. Mais l'attribution, par la comparaison des intensités prévues et observées, de telle coordonnée normale q_1 , q_2 ou q_3 à telle zone de fréquences rencontre des difficultés. En effet l'expérience ne fait pas toujours apparaître une coupure nette entre les deux sortes de raies prévues théoriquement, les « fortes » et les « faibles » et l'on est parfois conduit à des contradictions.

D'après la théorie faite précédemment, seules les coordonnées q_2 et q_3 donnent lieu à des raies A_1 « fortes » : on trouve en effet 2 raies A_1 très intenses (1^{re} et 3^e lignes du tableau IX), la raie A_1 de la 2^e ligne serait donc la raie « faible » dérivant de la coordonnée q_1 , ce qui fait dériver la *seconde zone de la coordonnée q_1* .

Mais les raies « fortes » B_3 correspondraient à la coordonnée q_1 ; les raies les plus intenses de type B_3 étant nettement celles de la 1^{re} zone (1^{re} ligne du tableau IX ; cette intensité est égale à celle de la raie A_1 dite « faible »), cette 1^{re} zone dériverait de la coordonnée q_1 , ce qui est en contradiction avec l'attribution précédente. De même les raies « fortes » B_1 devraient accompagner les raies « fortes » B_3 puisque dérivant de la même coordonnée q_1 ; or on trouve les raies B_1 les plus intenses (tout juste moyennes d'ailleurs), dans la 3^e zone (3^e ligne du tableau IX), au lieu de la 1^{re} où se trouvent les raies B_3 les plus intenses.

3° RECHERCHE DE L'ANGLE θ . — Les intensités théoriques des raies « fortes » A_1 et B_2 étant fonction du paramètre θ qui fixe la façon dont se fait la cessation de dégénérescence, il devrait être possible d'atteindre ce paramètre par la comparaison des intensités expérimentales. J'ai tracé les courbes représentant ces intensités théoriques en fonction de l'angle θ (fig. VI) en prenant $\alpha = 35^\circ$. Ces courbes ont 180° pour période. On passe des courbes (q_3) aux courbes (q_2) par une translation de 90° .

Seules les raies A_1 ont des intensités expérimentales bien tranchées : *fortes ou nulles* dans les cas 1-3, 2-4 ; elles sont d'intensité très faible dans les cas 5-6. Dans les cas 1-3, le rapport des intensités théorique, des 2 raies « fortes » donne directement la valeur de $\tan^2 \theta$, ou de $\cot^2 \theta$. Comme il n'y a dans les cas 1 3 qu'une raie A_1 forte (tableau IX, 3^e zone), la seconde raie A_1 prévue est donc nulle. Le rapport des intensités des 2 raies *fortes* (dérivant respectivement de q_2 et q_3 et d'intensités théoriques $\cos^2 \theta$ et $\sin^2 \theta$) est zéro ou l'infini (tableau IV). Il y a par suite (fig. 6) indétermination pour l'angle θ .

$$\theta = 0^\circ \text{ ou } 90^\circ.$$

De même (puisque la raie « faible » A_1 est celle de la 2^e zone, celles des 1^{re} et 3^e zones étant les « fortes »), on est conduit dans les cas 2-4 à

un rapport d'intensités q_2/q_3 ou q_3/q_2 égal à zéro ou l'infini, d'où (fig. 6) :

$$\theta = 55^\circ \text{ ou } 145^\circ.$$

Dans le groupe de cas 5-6, les courbes tracées sont en contradiction avec les intensités, très faibles ou nulles, observées. Il n'est donc pas possible de trouver une valeur de l'angle θ satisfaisante pour la totalité des résultats.

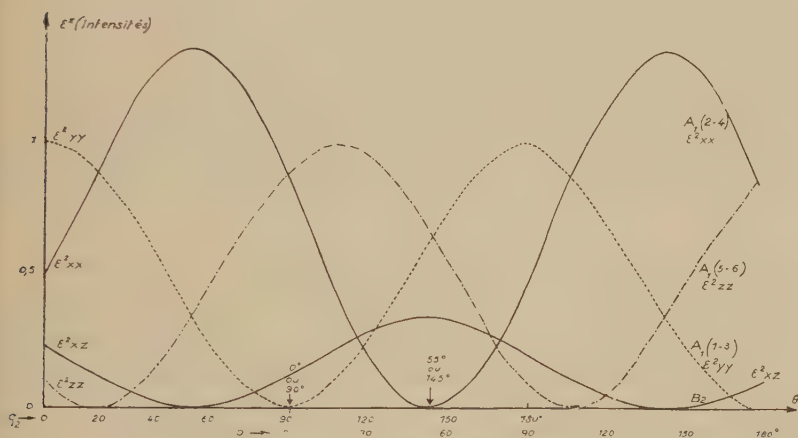


Fig. 6. — Intensités théoriques (ensemble E_4).

Nous constatons donc que dans l'ensemble E_4 provenant de la vibration de VALENCE ν_4 dont le ν est le plus fort des 4 vibrations fondamentales de l'ion SO_4^{--} , les intensités des raies Raman vérifient mal les prévisions théoriques, alors que pour les ensembles E_1 , E_2 et même E_3 l'accord était satisfaisant.

Ces discordances ont leur origine dans la piézoélectricité. En effet l'étude des cristaux piézoélectriques a montré (43) l'influence sur les fréquences et sur les intensités de l'existence d'un moment dipolaire (résultant des actions dipolaires sensibles à grande distance) associé au caractère fini de la longueur d'onde.

CHAPITRE IV

Vibrations internes de l'ion hydraté $M(\text{OH}_2)_6$.*Données cristallographiques.*

Les rayons X ont montré (2) l'existence, dans les sulfates, orthorhombiques à 7 molécules d'eau de la série magnésienne, de l'octaèdre $M(\text{OH}_2)_6$ (M représentant le métal). D'après la symétrie du milieu cristallin, tous les atomes sont en position générale par rapport au réseau. Il en est de même pour l'octaèdre qui n'a plus que la symétrie C_4 (fig. 4).

On peut cependant considérer l'octaèdre $M(\text{OH}_2)_6$ comme un octaèdre régulier pour le calcul approché des vibrations fondamentales de l'ion métallique hydraté, mais ces vibrations seront sans doute déformées et élargies par suite de l'asymétrie de cet ion dans le réseau cristallin.

Vibrations fondamentales de l'octaèdre régulier $M(\text{OH}_2)_6$.

L'octaèdre régulier appartient au groupe $O_h (4/m\bar{3}2/m)$. Les axes U, V, W, sont les 3 axes de symétrie d'ordre 4, formant un trièdre trirectangle. Il n'y a que 2 familles de points : le métal et les molécules d'eau.

Trois vibrations fondamentales sont actives en effet Raman :

Type A_{1g} , ν_1 simple totalement symétrique : $(\epsilon_{jk} = 0 ; \epsilon_{uu} = \epsilon_{vv} = \epsilon_{ww})$,
 » E_g , ν_2 doublement dégénérée : $(\epsilon_{jk} = 0 ; \Sigma \epsilon_{jj} = 0)$,
 » F_{2g} , ν_3 triplement dégénérée : $(\epsilon_{jj} = 0)$.

Il y a trois autres vibrations : ν_4 de type F_{2u} et ν_5, ν_6 de type F_{1u} actives en infra-rouge (22).

Calcul de la fréquence symétrique de l'octaèdre $M(\text{OH}_2)_6$.

Les hydrates de cation de formule générale $M(\text{OH}_2)_6$ ont donné lieu à de multiples recherches, entre autres celles de Silveira (48), Hibben (23) (24), Magat (34), J.-P. Mathieu-Tobailen (41), J.-P. Mathieu (37).

Ce dernier auteur, en comparant les fréquences Raman d'un certain nombre de cristaux comportant le groupement $M(\text{OH}_2)_6$, ainsi que les spectres des solutions aqueuses de ces corps, a retrouvé dans tous ces spectres une raie polarisée, large et forte en général, et dont la fré-

quence, variant très peu avec la nature de l'anion du sel, est *comprise entre 370 et 400 cm⁻¹*; il lui a attribué comme origine la pulsation totalement symétrique de l'octaèdre $M(OH_2)_6$.

A l'appui de cette attribution J.-P. Mathieu a calculé la fréquence de cette pulsation totalement symétrique de l'octaèdre $M(OH_2)_6$ à partir d'une expression de l'énergie potentielle d'une molécule d'eau constituant l'ion hydraté, et a trouvé pour cette fréquence, dans le cas particulier de l'ion $Mg(OH_2)_6$, la valeur $\nu = 381 \text{ cm}^{-1}$.

Ce calcul justifie bien l'attribution faite; je la considérerai donc comme parfaitement acquise.

Résultats expérimentaux (voir fig. 10).

J'ai effectivement trouvé dans les spectres de moyenne fréquence une raie correspondant à l'oscillation totalement symétrique de l'octaèdre $M(OH_2)_6$: c'est une raie A_1 , d'intensité forte dans les 6 cas d'observation. J'ai trouvé ⁽¹⁾ pour fréquence de cette raie:

$$\nu = 370 \pm 3 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } SO_4Mg,$$

$$\nu = 394 \pm 3 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } SO_4Zn.$$

Cette raie a bien les caractéristiques d'une oscillation totalement symétrique. Il ne lui correspond, dans les trois autres types, aucune raie qui soit de fréquence voisine (C'est une constatation analogue que j'ai faite aussi pour la vibration totalement symétrique de l'octaèdre SO_4). J'ai d'ailleurs retrouvé dans le spectre de la solution saturée de SO_4Zn la fréquence 394 cm^{-1} , ce qui confirme bien la qualité de *vibration interne* de la raie cristalline et met en évidence l'existence de l'ion hydraté $M(OH_2)_6$ dans le cristal et dans la solution.

Le spectre cristallin de moyenne fréquence comporte dans la région 200-400 cm^{-1} un certain nombre de raies des divers types, d'intensité nettement plus fortes et de largeurs plus grandes que celles observées dans la région de fréquence inférieure à 200 cm^{-1} (29). Cette portion de spectre présente beaucoup d'analogies d'un cristal à l'autre, en fréquences et en intensités, comme le montre le tableau X.

Les petites variations de fréquence d'un cas d'observation à l'autre, d'un cristal à l'autre, sont faibles, la plus forte différence (24 cm^{-1}) portant sur la vibration totalement symétrique A_1 . Les intensités se correspondent aussi sauf pour B_3 294 cm^{-1} de SO_4Mg qui n'a pas de correspondante visible dans SO_4Zn .

L'ordre de grandeur de ces fréquences (200-400 cm^{-1}) et leur

⁽¹⁾ J.-P. Mathieu a donné: $\nu = 382 \text{ cm}^{-1}$ pour SO_4Mg ;
 $\nu = 371 \text{ cm}^{-1}$ pour SO_4Zn .

TABLEAU X
(Fréquence en cm^{-1}).

Types	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃	Moyenne par ensemble
SO ₄ Mg(H ₂ O) ₇	370 208 238	191 247	201 253	219 294	370 205 258
SO ₄ Zn(H ₂ O) ₇	394 205; 190 226; 239	192 244	193 241	218 ?	394 200 239 ou 252 (*)
(*) Si l'on admet l'existence d'une raie B ₃ trop faible pour apparaître, et correspondant à B ₃ (294 cm^{-1}) de SO ₄ Mg.					

étroite analogie incitent à penser qu'elles pourraient dériver des deux autres vibrations ν_2 et ν_3 de l'octaèdre $\text{M}(\text{OH}_2)_6$.

Dans ce cas la correspondance entre les fréquences cristallines observées qui forment un ensemble dérivant d'une même fréquence fondamentale ν_2 ou ν_3 paraît pouvoir se faire sans difficulté.

Calcul des fréquences fondamentales de l'octaèdre régulier ⁽¹⁾.

Eucken et Sauter (16) (17) ont calculé les 6 fréquences fondamentales de l'octaèdre régulier.

a) DANS UNE PREMIÈRE PARTIE ces auteurs ont basé leurs calculs sur l'hypothèse très générale d'existence de *forces centrales* entre les atomes, forces qui ne dépendent donc que des distances entre atomes. Ils ont établi 6 relations donnant les 6 fréquences ν_1 à ν_6 , en fonction de la masse m_1 des atomes situés aux sommets de l'octaèdre, de la masse m_0 de l'atome central et d'un certain nombre de constantes de forces désignées par des lettres majuscules A, B, . . .

En introduisant l'hypothèse supplémentaire, tout à fait justifiée physiquement, que les forces actives dérivent d'un *potentiel*, le nombre

(1) D'autres calculs de fréquences de l'octaèdre ont été faits (21) qui tous font intervenir un nombre plus grand de constantes et sont par suite inutilisables dans le cas présent où les fréquences infrarouges sont inconnues.

des constantes indépendantes de force figurant dans les 6 relations (7) est réduit à sept :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{ll} m_1(2\pi\nu_1)^2 = A + 2D + 4E - 4F & \text{simple} \\ m_1(2\pi\nu_2)^2 = A + 2D + 4E + 2F & \text{doub. dégén.} \\ m_1(2\pi\nu_3)^2 = -4K = 2B + 4E + 4H + 4J & \text{trip. dégén.} \\ m_1(2\pi\nu_4)^2 = -2K + 2J - 2H = B + 2E + 4J & \text{ou } m_1(2\pi\nu_6)^2 \\ \left\{ \begin{array}{l} m_1(2\pi\nu_5)^2 = \frac{1}{2m_0} [m_0(A+B+6E) + 2m_1(A+2B)] \dots \\ m_1(2\pi\nu_6)^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\dots \mp \sqrt{\frac{[m_0(A+B+6E) + 2m_1(A+2B)]^2}{-4m_0(m_0+6m_1)(AB+2AE+4BE)}}$$

avec $K=F$.

Des trois premières équations de (7) on tire immédiatement la relation :

$$(8) \quad \frac{\nu_3^2}{\nu_1^2 - \nu_2^2} = \frac{2}{3}$$

liant les 3 fréquences actives en Raman. Cette dernière relation permet, indépendamment de toute hypothèse sur la nature des forces mises en jeu dans l'octaèdre et de toute donnée concernant la constitution de l'octaèdre, de calculer une de ces 3 fréquences en fonction de deux autres, *par exemple* ν_3 en fonction de ν_1 et ν_2 .

La fréquence ν_1 a été identifiée : il suffit donc d'attribuer une des deux autres valeurs des fréquences expérimentales, à la vibration ν_2 .

$$\left. \begin{array}{l} \text{En prenant pour } \text{Mg}(\text{OH}_2)_6 : \nu_2 = 205 \text{ cm}^{-1} \\ \text{» } \text{Zn}(\text{OH}_2)_6 : \nu_2 = 200 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{ (valeurs moyennes)}$$

je trouve ⁽¹⁾ pour ν_3 les valeurs figurant dans le tableau XI.

L'accord avec l'expérience peut être considéré comme très satisfaisant (particulièrement pour $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6$) : on part en effet de valeurs *moyennes* expérimentales, lesquelles sont influencées par les variations de fréquence dues aux cessations de dégénérescence. L'accord est meilleur, pour l'octaèdre $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6$, si l'on prend pour moyenne des fréquences expérimentales la valeur 252 cm^{-1} obtenue en complétant le spectre du sulfate de zinc par analogie avec celui du sulfate de magnésium.

(1) L'attribution à ν_3 des valeurs expérimentales 205 et 200 cm^{-1} conduit à des discordances plus grandes entre les valeurs calculées pour ν_2 et celles observées.

On peut donc⁽¹⁾ considérer les fréquences de la région 200-400 cm^{-1} comme dérivant des vibrations fondamentales de l'octaèdre $\text{M}(\text{OH}_2)_6$.

TABLEAU XI

Fréquence cm ⁻¹	ν ₁ exp.	ν ₂ exp.	ν ₃		ν ₄ -ν ₅ -ν ₆ calculés			g/e calc.
			calc.	exp.				
Mg(OH ₂) ₆	370	[205]	251	258	134	269	18/N 499	1,07
							16/N 476	1,01
							18/N 379	1,29
Zn(OH ₂) ₆	394	[200]	276	239 ou 252	148	275	16/N 362	1,15

b) DANS UNE SECONDE PARTIE de leur travail Eucken et Sauter ont introduit une hypothèse sur la nature des forces, en en faisant des *forces de Coulomb* : attraction (et répulsion de nature non précisée) entre l'atome central et les atomes extérieurs : répulsion entre les atomes périphériques.

En posant :

$$\varepsilon = \frac{q^2}{R^3},$$

q étant la charge électrique d'un atome périphérique, R la distance de l'atome central à un atome extérieur, ces auteurs ont calculé 6 des 7 constantes de force (sauf A) en fonction desquelles s'expriment les 6 fréquences ν :

$$B = (1/4 + \sqrt{2})\varepsilon, \quad D = \varepsilon/4, \quad E = \varepsilon/4\sqrt{2},$$

$$F = K = -3\varepsilon/4\sqrt{2}, \quad H = -\varepsilon/8, \quad J = -\varepsilon/2\sqrt{2}.$$

α) Dans ces conditions, à partir de la valeur de ν_1 et de la valeur de ν_2 confirmée par le précédent calcul, et en utilisant les deux premiè-

(1) Dans les spectres de l'alun de potassium et de l'alun d'ammonium (41) (42) dans lesquels les rayons X ont montré l'existence d'octaèdres $\text{M}(\text{OH}_2)_6$, on trouve également des fréquences (moyennes : 198, 232, 326 cm^{-1} pour l'alun de potassium ; 200, 240, 323 cm^{-1} pour l'alun d'ammonium) devant vraisemblablement être attribués aux vibrations internes des ions hexahydratés présents dans le réseau.

res équations de (7), j'ai pu calculer la constante A ainsi que la quantité $\varepsilon = q^2/R^3$. Il est alors possible de calculer ⁽¹⁾ les 3 fréquences ν_4 , ν_5 et ν_6 actives en infra-rouge (tableau XI). Connaissant R , on peut également déterminer le rapport q/e de la charge électrique q localisée au sommet de l'octaèdre, à la charge $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ C. G. S. e. s. de l'électron.

Pour ce dernier calcul j'ai adopté dans le cas du sulfate de magnésium pour $Mg(OH_2)_6$ la valeur $R = 2,03 \text{ \AA}$ donnée par Beevers et Schwartz (les ions bivalents Mg^{++} et Ni^{++} ayant le même rayon $0,78 \text{ \AA}$). Cette valeur est inférieure de $0,13 \text{ \AA}$ à la somme ($2,16 \text{ \AA}$) du rayon de l'ion Mg^{++} et celui de la molécule d'eau ($1,38 \text{ \AA}$). Le rayon de l'ion Zn^{++} est $0,83 \text{ \AA}$; j'ai admis la même contraction dans le cas de $Zn(OH_2)_6$ d'où $R = 2,08 \text{ \AA}$. Pour la masse m_1 localisée aux sommets de l'octaèdre, j'ai adopté successivement :

la masse de la molécule d'eau ($18/N$),

puis celle de l'atome d'oxygène seul ($16/N$),

cette dernière valeur correspondant aux cas des hydrogènes « en pont », donc ne participant pas directement aux vibrations mécaniques de l'octaèdre. Il se trouve que seule la valeur numérique de la fréquence ν_6 est affectée par la valeur adoptée pour m_1 ; les valeurs du rapport q/e varient avec cette masse m_1 (tableau XIII).

L'absence de données dans la littérature concernant l'absorption infra-rouge des sulfates étudiés, dans ce domaine de longueur d'onde, ne permet pas de vérifier les résultats relatifs aux vibrations ν_4 , ν_5 et ν_6 .

Par contre, le fait de trouver, à partir de 2 fréquences une valeur acceptable de la charge q (valeurs de q/e voisines de 1) est en accord avec la nature électrostatique des forces liant les molécules d'eau au métal dans l'octaèdre $M(OH_2)_6$. De plus, la valeur de cette charge q , très voisine de la charge élémentaire e , est en bon accord avec le modèle tétraédrique de la molécule d'eau de Bernal et Fowler (3) dans lequel les charges terminales e' sont moitié de la charge élémentaire e . Il est à remarquer que l'adoption de la valeur $16/N$ pour masse vibrante m_1 localisée aux sommets de l'octaèdre conduit à des valeurs de la charge q plus voisines de la charge élémentaire e que pour $m_1 = 18/N$.

β) Inversement, en faisant une *hypothèse sur la valeur de la charge* q (charge d'un atome périphérique), on peut, en utilisant la distance R déduite de la structure, *calculer les deux autres fréquences* fondamentales ν_2 et ν_3 actives en effet Raman, ainsi que les fréquences actives en absorption infra-rouge, et ceci à *partir de la seule fréquence expérimentale* ν_1 simple totalement symétrique (les 6 constantes B ,

⁽¹⁾ Une erreur de colonne m'a fait donner (29) pour ces valeurs les nombres 276, 148, 275 cm^{-1} qui sont à remplacer par les valeurs du tableau XI.

D, . . . , sont calculables à partir de q et R ; la première équation de (7) donne A, d'où $\nu_2, \nu_3, \dots$). En admettant pour ce *rapport* q/e la valeur 1, on trouve pour les 2 fréquences ν_2 et ν_3 se prêtant seules à une vérification expérimentale, des valeurs calculées en bonne concordance avec l'expérience.

En conclusion.

La région 200-400 cm^{-1} est interprétée. Sa tête de liste, la vibration totalement symétrique ν_1 de l'octaèdre $\text{M}(\text{OH}_2)_6$, se détache nettement, son origine ne faisant aucun doute. Les fréquences des raies de cette région sont trop élevées pour correspondre à des raies externes. Ces raies sont d'ailleurs en général nettement plus intenses que celles de la région 0-200 cm^{-1} qui groupe précisément ces raies externes. Le spectre de l'ion SO_4^{--} a été totalement analysé par ailleurs : on ne peut donc lui attribuer de fréquences inférieures à 400 cm^{-1} .

Les raies de la région 200-400 cm^{-1} trouvent donc bien leur place comme raies internes de l'ion hydraté $\text{M}(\text{OH}_2)_6$; le calcul de fréquences déduit du calcul théorique de Eucken et Sauter confirme l'ordre de grandeur des fréquences fondamentales et justifie en même temps la nature électrostatique des forces liant les molécules d'eau dans les cristaux ioniques, conformément au modèle tétraédrique de la molécule d'eau de Bernal et Fowler.

CHAPITRE V

Structure d'une solution mère.

J'ai comparé le spectre Raman d'une solution saturée de SO_4Zn prise à une température ($\theta \sim 25^\circ$) où se dépose normalement le cristal hydraté $\text{SO}_4\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$, au spectre Raman donné par ce cristal.

Les vibrations internes des ions SO_4^{--} se retrouvent *en gros*, on le sait, dans le spectre de la solution, montrant ainsi l'*existence* de cet ion complexe dans la solution. De même l'existence de l'ion complexe $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6$ a été mise en évidence dans la solution par la fréquence totalement symétrique de cet ion (37).

C'est la *structure* des spectres de vibrations internes de ces ions complexes et plus particulièrement de l'ion SO_4^{--} dans la solution, que j'ai étudiée ici.

Considérations générales.

Avant d'aborder cette étude particulière, il est bon de rappeler et préciser les quelques points suivants :

a) Tout d'abord rappeler que sur les spectres monocristallins obtenus, par suite de la symétrie du réseau et des conditions d'observation, un seul type de raies apparaît sur un même spectre. Donc est parfaitement sûre l'existence de 2 raies de *type différent* même si les écarts de fréquence annoncés, sont très faibles ou nuls. Il n'en est pas de même pour 2 raies de *type identique*, dont la limite de séparation est de l'ordre de 4 ou 5 cm^{-1} dans les cas ordinaires.

b) Si les conditions d'observation ne sont pas celles précisées en a), c'est-à-dire si les 2 trièdes $Oxyz$ du montage et $OXYZ$ du cristal sont désorientés l'un par rapport à l'autre, chaque vibration rectiligne incidente donne 3 composantes principales $E_x E_y E_z$, et chaque vibration rectiligne émergente résulte des 3 moments diffusés principaux $M_x M_y M_z$ excités par les vibrations E . Les spectres obtenus sont la superposition, avec des *coefficients* de réduction appropriés, de la totalité des spectres purs obtenus en a).

c) Dans un cliché de poudre cristalline, la poudre est constituée par de petits fragments d'une même espèce cristalline, orientés dans *toutes* les directions (homogénéité macroscopique) ce qui fait disparaître l'anisotropie due à l'arrangement régulier des atomes dans le cristal.

Le *spectre unique* obtenu résulte de la superposition de *toutes les fréquences*, avec les *intensités relatives correspondantes* obtenues respectivement dans chacun des 6 cas d'observation d'un monocristal du paragraphe a).

d) On sait que la décomposition des bandes en raies composantes peut se faire de plusieurs façons. Cette opération *d'analyse* comporte une *très large part d'arbitraire*. Il n'en est pas ainsi dans l'opération inverse qui consiste à réaliser la *synthèse* des bandes du spectre de poudre à partir des raies composantes, *parfaitement connues en fréquences et en intensités*, c'est-à-dire à faire la sommation de l'action sur la plaque photographique de raies de fréquences différentes mais plus ou moins voisines et d'intensités différentes. Cette sommation donne *l'allure de la bande* ainsi construite par synthèse, avec sa *largeur et l'ordre de grandeur des intensités en ses différentes régions*.

Si les raies constituant une telle bande ont des intervalles de fréquence tels que la séparation de ces raies soit encore possible sur le spectre de synthèse on est dans un cas éminemment favorable qui ne se présente malheureusement pas souvent. On verra un peu plus loin l'exemple d'un *cas semi-favorable* qui ne manque pas d'intérêt.

La comparaison du spectre de la solution et du spectre de « poudre » montre que *l'on retrouve dans la solution toutes les fréquences cristallines, à 1 ou 2 cm⁻¹ près.*

Dans chacun des 3 groupes suivants :

$$A_1 (446) - B_3 (446); \quad B_2 (460) - A_1 (461) - B_3 (463); \\ B_3 (469) - A_1 (470)$$

les raies cristallines sont de fréquences très voisines : *elles ne seraient pas séparées* sur un spectre réel de poudre, leurs intensités s'ajouteraient donc dans chaque groupe : ceci établit en valeurs relatives *une correspondance très satisfaisante des intensités entre les 2 spectres* pour les fréquences communes.

On est là dans un *cas semi-favorable* : toutes les fréquences Raman que l'on sait exister pour un monocristal ne sont pas séparables sur le spectre « de poudre », mais elles se groupent ici en 4 « paquets » dont les écarts dans l'échelle des fréquences sont successivement :

$$5,14 \text{ et } 9 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui doit permettre leur séparation. Ce sont ces 4 paquets normalement *séparables* que l'on retrouve nettement *séparés* dans le spectre de la solution ; les fréquences et les intensités sont en bon accord avec celles que l'on déduit de la totalité des spectres du monocristal.

b) *Ensembles E₃ et E₄.* — Les ensembles E₃ et E₄ de la solution ont une largeur et une complexité telles qu'il est rigoureusement *impossible* de pouvoir les considérer comme *résultant uniquement de la superposition des 3 raies simples*, provenant d'une cessation de dégénérescence de l'ion SO₄⁻². Ils ont respectivement une largeur d'une quarantaine et d'une centaine de cm⁻¹, et *ne sont ni l'un ni l'autre résolubles en raies.*

Si par le processus exposé en (A, d) de ce chapitre, on constitue le spectre « de synthèse » de poudre cristalline, on constate que le spectre ainsi obtenu *ne doit justement pas pouvoir permettre la séparation des fréquences.*

Les 3 raies fortes A₁ (609), B₃ (612) et B₁ (616) de l'ensemble E₃ (tableau VII) sont en deçà de la limite de séparation. L'ensemble E₄ comprend un grand nombre de vibrations cristallines (tableau IX), et la suite que ces vibrations forment dans l'échelle des fréquences est quasi continue comme le montre la liste ci-après :

1 057 1 059 1 060 1 061 1 065 1 067 1 069 1 074 1 082 1 089 1 091
1 095 1 096 1 098 1 100 1 101 1 114 1 124 1 129 1 137 1 140 1 142
1 144 1 146 1 147 1 159 1 163.

des fréquences distinctes. Les valeurs (caractères gras, italique) des raies fortes et moyennes sont seules reproduites dans le tableau XIII

qui, par ses *schémas* donnant l'allure des bandes, permet la comparaison des spectres de la solution (valeurs arrondies des fréquences) et des fréquences cristallines (cm^{-1}).

TABLEAU XIII

Ensemble E_3		Ensemble E_4	
Solut. satur	610.....620 590 630	1 060.....1 130 1 150	
Fréq. crist.	609 612 616 A ₁ B ₃ B ₁ ? 638 B ₂	1 057 1 060 1 098 1 114 1 129 A ₁ B ₃ A ₁ B ₂ A ₁ 1 163 B ₃	

Pour l'ensemble E_3 , la concordance du maximum d'intensité pour l'intervalle ($610 - 620 \text{ cm}^{-1}$) avec le paquet des 3 raies fortes du cristal (A_1 609, B_3 612 et B_1 616 cm^{-1}) d'intensités respectives expérimentales 1,8 (moyenne), 1,2 et 1,2, l'élargissement dyssymétrique de cette bande vers les grandes longueurs d'onde (640 cm^{-1}), en corrélation avec l'existence de la bande B_2 615-638 cm^{-1} du spectre cristallin, sont autant de présomptions pour une correspondance fidèle du spectre de la solution avec le spectre de poudre « de synthèse ».

Pour l'ensemble E_4 on constate également que la zone de grande intensité de la bande de la solution coïncide avec l'accumulation des raies fortes et moyennes du spectre cristallin. De même la bande de la solution débute de façon abrupte (1 060) du côté des faibles fréquences ainsi que le spectre cristallin (1 057, forte) et s'abaisse progressivement (de 1 130 vers 1 150) du côté des grandes fréquences ainsi que le spectre cristallin dont la dernière raie moyenne (1 129) est suivie de 8 raies faibles s'étalant jusqu'à 1 163 cm^{-1} .

La preuve de l'existence des fréquences cristallines dans les spectres Raman de la solution saturée apportée par l'ensemble E_2 se trouve donc confirmée par l'allure des ensembles E_3 et E_4 de la solution.

Conclusion ⁽¹⁾. — La solution saturée de SO_4Zn à température $\theta \sim 25^\circ$ reproduit, dans des volumes élémentaires, le motif cristallin du cristal hydraté $\text{SO}_4\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$ prenant naissance dans cette solution, puisque cessation de dégénérescence et influence du couplage se retrouvent iden-

⁽¹⁾ La notion d'une structure des solutions n'est pas récente : cette structure a été soupçonnée et étudiée par diverses méthodes et par divers auteurs, entre autres, Prins (44), S. Freed et S. I. Weisman (19), Rousset, Lochet et Magne (45), J.-P. Mathieu et Lounsbury (39) (40).

tiques dans le cristal et dans la solution mère. Ces volumes élémentaires, minuscules cristallites, ont toutes les orientations possibles et ont des dimensions égales à plusieurs mailles cristallines.

Remarque (sur l'ensemble E_4 de la solution).

On a vu que l'ensemble E_4 du spectre cristallin faisait apparaître 3 zones de fréquences correspondant à chacune des 3 vibrations simples résultant de la cessation de dégénérescence de la vibration ν_4 triplement dégénérée. Ces 3 zones étaient très nettement visibles dans chacun des 4 types de vibration. Leur superposition globale, pour constituer un spectre de poudre de synthèse, ne les brouille pas, théoriquement, puisqu'il n'y a pas de chevauchement d'une zone sur l'autre, mais rend leur séparation difficile, sinon impossible pratiquement. On peut adopter pour centre de ces zones les valeurs déjà données : 1 062, 1 095 et 1 137 cm^{-1} , comme moyennes des fréquences cristallines, calculées par zone. Ce qui permet de les comparer avec les résultats obtenus (47) (48) sur une solution saturée de sulfate de cuivre, savoir les 3 (zones de) fréquences : 1 058, 1 110 et 1 143 cm^{-1} . La cessation de dégénérescence de la vibration ν_4 donne une séparation de fréquence du même ordre de grandeur dans les 2 sulfates comparés, mais le nombre et la répartition des fréquences à l'intérieur d'une zone sont différents, comme en témoignent les moyennes données.

2) ION $\text{M}(\text{OH}_2)_6$. — L'existence d'une structure cristalline de la solution saturée de SO_4Zn exige que les vibrations internes de l'octaèdre $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ mises en évidence (tableau X) dans les spectres cristallins, existent également dans les spectres de la solution. En effet on trouve la raie totalement symétrique A_1 de l'octaèdre à 395 cm^{-1} . Malheureusement les deux autres fréquences, vers 240 et 190 cm^{-1} , se placent dans la partie très rapidement variable du fond continu de l'arc au mercure, qui est diffusé par la solution de façon importante : il est impossible de les distinguer.

Mes clichés ne peuvent donc que confirmer l'existence de l'octaèdre $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ dans la solution, sans pouvoir mettre en évidence l'influence du couplage sur les deux autres vibrations actives en Raman.

CHAPITRE VI

Vibrations internes des molécules d'eau.

Généralités.

a) A l'état de vapeur la molécule d'eau est plane et symétrique C_{2v} (2 mm). Les trois vibrations permises $\nu_1 = 3 650 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 1 595 \text{ cm}^{-1}$ symétriques et $\nu_3 = 3 750 \text{ cm}^{-1}$ antisymétrique, sont actives en effet Raman et en infra-rouge, les tenseurs de polarisabilité dérivés de ces

vibrations S et A rapportés aux axes UVW (U bissectrice de l'angle HOH, W perpendiculaire au plan de la molécule) sont notés :

$$(S) = \begin{vmatrix} \varepsilon_{UU} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{VV} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{WW} \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad (A) = \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon_{UV} & 0 \\ \varepsilon_{UV} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

b) D'après la structure cristalline les liaisons des molécules d'eau se

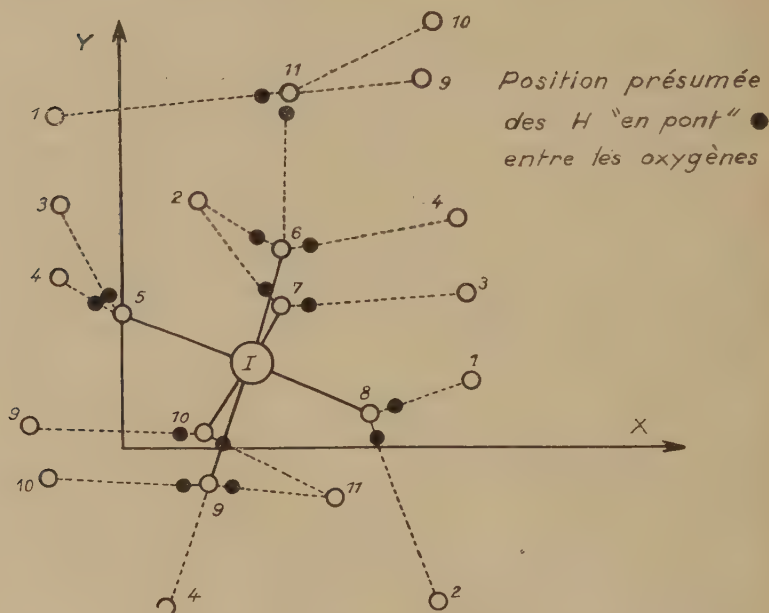


Fig. 7. — Position présumée des H « en pont » entre les oxygènes.

font (en dehors des liaisons de six d'entre elles avec le métal), soit avec les molécules d'eau voisines, soit avec les atomes d'oxygène de l'ion SO_4 , la distance O—O de ces liaisons n'excédant pas 3,0 Å. Si l'on admet que les atomes d'hydrogène peuvent être en pont entre les atomes d'oxygène, l'orientation des molécules d'eau est alors déterminée d'après la structure générale donnée par les rayons X.

La considération du schéma général des liaisons (fig. 4) satisfaisant à l'équilibre de l'édifice ne permet de placer « en pont » les hydrogènes que d'une seule façon (fig. 7).

J'ai calculé les distances O—O et les angles correspondants : on voit sur les schémas de la figure 8 que les angles HOH (91° à 117°), les

distances O — H — O (2,64 à 3,00 Å), ainsi que le mode de coordination varient d'en d'assez larges limites. Il s'ensuivra forcément des perturbations dans les vibrations de ces molécules.

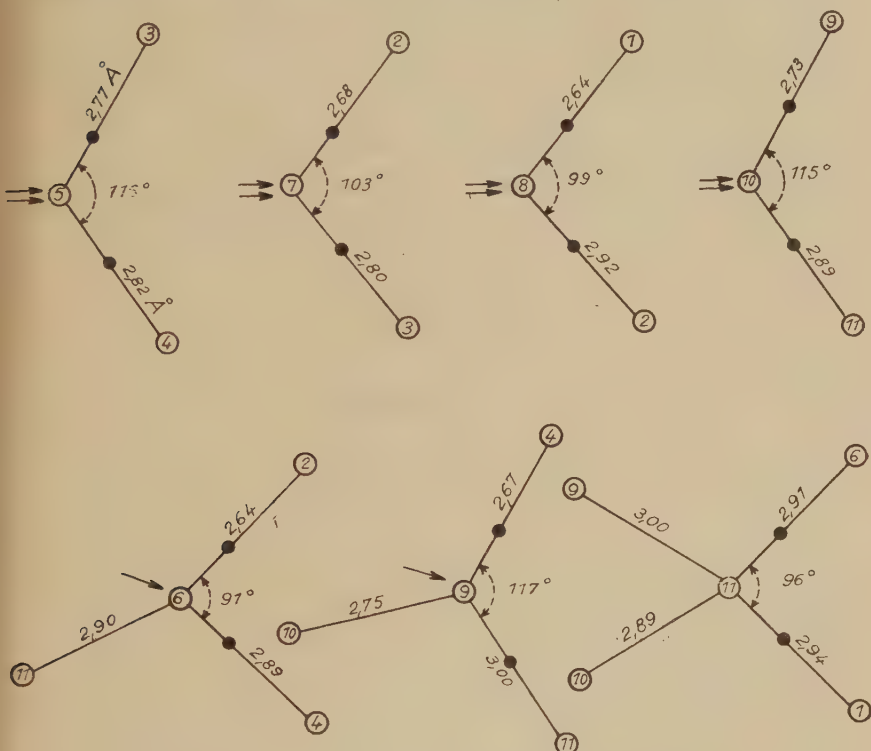


Fig. 8. — Les sept molécules d'eau de $\text{SO}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7$.

Résultats expérimentaux.

Les premiers résultats (obtenus sur plaques Super-Fulgur) concernant les vibrations ν_1 et ν_3 (30) ont mis en évidence la très grande ressemblance existant entre les clichés des 2 cristaux étudiés. Les spectres se présentent sous forme de bandes allant en gros de 3 000 à 3 500 cm^{-1} et comportant un certain nombre de maxima et de bosses. Les fréquences sont légèrement inférieures (20 cm^{-1}) pour le sulfate de zinc : pour les 2 cristaux les tableaux d'intensité obtenus sont symétriques.

La sensibilité très rapidement décroissante vers les grandes longueurs d'onde des plaques photographiques Super-Fulgur dans la région

$\lambda = 5000 \text{ \AA}$ à $\lambda = 5150 \text{ \AA}$ m'a amené à reprendre l'étude expérimentale des bandes de l'eau, en me limitant à un seul cristal, celui de goslarite (Zn) et aux cas d'observation nécessaires pour avoir le spectre Raman complet.

J'ai utilisé les plaques Scientia 67 A 52 et 54 de Gevaert dont la sensibilité est comparable à celle des Super-Fulgur, mais dont la limite de sensibilité est repoussée après $\lambda = 5200 \text{ \AA}$.

Les bandes ainsi obtenues ont une largeur moyenne, à mi-hauteur des enregistrements, de 450 cm^{-1} pour les types A_1 , et B_2B_3 et seulement de 300 cm^{-1} pour le type B_1 ; elles présentent un ou plusieurs maxima et bosses ⁽¹⁾ dont le tableau XIV donne les caractéristiques.

Dans cette dizaine de régions ainsi définies on remarque que plu-

TABLEAU XIV

Types.	A ₁			B ₁																																																								
$\nu \text{ cm}^{-1}$.	3 180 $\pm$ 10	3 250 $\pm$ 10	3 420 $\pm$ 10	3 410 $\pm$ 10																																																								
Intens.	<table><tr><td>F</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>ff</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>ff</td></tr></table>	F	o	o	o	ff	o	o	o	ff	<table><tr><td>f</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>f</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>F</td></tr></table>	f	o	o	o	f	o	o	o	F	<table><tr><td>F</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>F</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>F</td></tr></table>	F	o	o	o	F	o	o	o	F	<table><tr><td>o</td><td>m</td><td>o</td></tr><tr><td>m</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr></table>	o	m	o	m	o	o	o	o	o																				
F	o	o																																																										
o	ff	o																																																										
o	o	ff																																																										
f	o	o																																																										
o	f	o																																																										
o	o	F																																																										
F	o	o																																																										
o	F	o																																																										
o	o	F																																																										
o	m	o																																																										
m	o	o																																																										
o	o	o																																																										
Types.	B ₂			B ₃																																																								
$\nu \text{ cm}^{-1}$.	3 175 $\pm$ 10	3 260 $\pm$ 20	3 350 $\pm$ 30	3 430 $\pm$ 40	3 280 $\pm$ 20	3 430 $\pm$ 20																																																						
Intens.	<table><tr><td>o</td><td>o</td><td>mF</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>mF</td><td>o</td><td>o</td></tr></table>	o	o	mF	o	o	o	mF	o	o	<table><tr><td>o</td><td>o</td><td>mF</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>mF</td><td>o</td><td>o</td></tr></table>	o	o	mF	o	o	o	mF	o	o	<table><tr><td>o</td><td>o</td><td>m</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>m</td><td>o</td><td>o</td></tr></table>	o	o	m	o	o	o	m	o	o	<table><tr><td>o</td><td>o</td><td>m</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>m</td><td>o</td><td>o</td></tr></table>	o	o	m	o	o	o	m	o	o	<table><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>m</td></tr><tr><td>o</td><td>m</td><td>o</td></tr></table>	o	o	o	o	o	m	o	m	o	<table><tr><td>o</td><td>o</td><td>o</td></tr><tr><td>o</td><td>o</td><td>m</td></tr><tr><td>o</td><td>m</td><td>o</td></tr></table>	o	o	o	o	o	m	o	m	o
o	o	mF																																																										
o	o	o																																																										
mF	o	o																																																										
o	o	mF																																																										
o	o	o																																																										
mF	o	o																																																										
o	o	m																																																										
o	o	o																																																										
m	o	o																																																										
o	o	m																																																										
o	o	o																																																										
m	o	o																																																										
o	o	o																																																										
o	o	m																																																										
o	m	o																																																										
o	o	o																																																										
o	o	m																																																										
o	m	o																																																										

sieurs d'entre elles ont des fréquences assez voisines, ce qui permet de rassembler ces régions autour de 4 fréquences privilégiées :

3180 , 3260 , 3350 et 3420 cm^{-1} .

On pourrait voir là l'effet d'une coïncidence donnant lieu à une accumulation de vibrations autour de ces 4 valeurs privilégiées des fréquences, chacune de ces régions provenant d'un nombre fini d'oscillateurs.

⁽¹⁾ Je précise bien que les différents maxima et bosses dont la position dans l'échelle des nombres d'ondes est donnée ci-dessus sont des *régions de fréquences*, dont l'intensité globale moyenne est plus élevée que celle des régions contiguës : ce ne sont pas des raies se détachant sur un fond continu ou sur une bande sous-jacente beaucoup plus large.

Ces résultats peuvent être présentés *globalement* en évaluant l'énergie transportée par la totalité de *chaque bande d'un type déterminé*, sans tenir compte de l'étalement de cette bande dans l'échelle des fréquences. Ces intensités globales sont rassemblées dans le tableau XV, qui se lit comme un tableau d'intensités habituel correspondant à une oscillation de fréquence définie, et que j'appellerai par la suite **tableau Σ**.

TABLEAU XV

FF	<i>m</i>	F
<i>m</i>	F ₊	<i>m</i> F
F	<i>m</i> F	FF

On voit que, par valeurs croissantes d'importance en énergie transportée, les 4 bandes se placent dans l'ordre B₁, B₃, B₂, A₁ :

$\begin{vmatrix} \cdot & m & \cdot \\ m & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$	;	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & mF \\ \cdot & mF & \cdot \end{vmatrix}$	;	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & F \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ F & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$	;	$\begin{vmatrix} FF & \cdot & \cdot \\ \cdot & F^+ & \cdot \\ \cdot & \cdot & FF \end{vmatrix}$
B ₁		B ₃		B ₂		A ₁

Vibrations de valence ν_1 , ν_3 (vers 3 000 cm⁻¹).

1) **CALCUL DES FRÉQUENCES POUR CHAQUE MOLÉCULE D'EAU.** — On connaît les travaux de Cross, Burnham et Leighton (15) et de Bauer et Magat (1) sur la question des fréquences de vibration de la molécule H₂O dans la glace et dans l'eau liquide. Les hypothèses de coordination de Cross et ses collaborateurs conduisent à un nombre fini de fréquences possibles, en nombre assez élevé pour donner l'impression d'une suite continue de fréquences : les calculs faits par ces auteurs ne peuvent être utilisés ici où les molécules d'eau n'ont pas pour uniques voisins d'autres molécules d'eau, mais également des atomes de nature différente, et de plus engagés dans un réseau cristallin défini.

L'hypothèse électrostatique de Bauer et Magat met en évidence, pour les vibrations de valence ν_1 et ν_3 : un *effet de premier ordre* (attraction) fonction des distances atomiques ; des effets de *deuxième ordre* (dispersion et induction) pratiquement indépendants de ces distances. Les calculs faits permettent de trouver, à partir de la fréquence de la molécule d'eau vapeur, les fréquences S et A des vibrations des protons compris entre 2 atomes d'oxygène, en fonction de la distance O — O de ces atomes d'oxygène.

Dans le cas des cristaux hydratés étudiés, précisément, les distances entre atomes, exception faite pour les hydrogènes, sont connues.

On peut donc en utilisant l'effet d'attraction du premier ordre, calculé par Bauer et Magat, avoir une idée de l'étalement des fréquences, non en position absolue mais en position relative, les effets du second ordre particuliers à chaque hydrogène pouvant être considérés comme pratiquement constants puisque indépendants de la distance O — O.

Pour les 14 liaisons O — H ... O à considérer, on a, en fait, 12 distances différentes allant de 2,64 à 3,00 Å. La courbe de Bauer et Magat (fig. 9) conduit à un étalement de 145 cm^{-1} pour *chaque* type de vibration ν_1 et ν_3 . Or la distance ν_1 , ν_3 est de 100 cm^{-1} environ : il doit donc y avoir *chevauchement des 2 bandes* ν_1 et ν_3 , ce qui donne un étalement total de 250 cm^{-1} pour l'ensemble des vibrations $\nu_1 + \nu_3$.

Le fait expérimental de ne pas trouver de bandes séparées pour ν_1

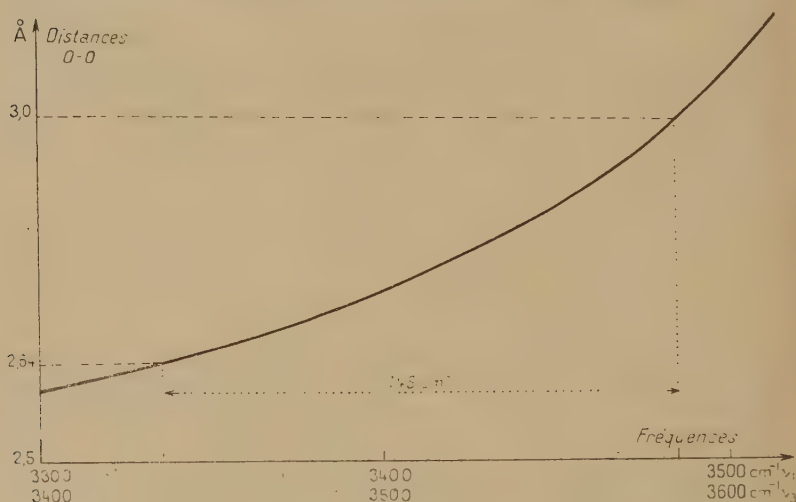


Fig. 9. — Effet d'attraction du premier ordre de Bauer et Magat.

et pour ν_3 confirme la superposition partielle des fréquences dérivant de ces 2 vibrations.

Mais la largeur moyenne des bandes expérimentales est de l'ordre de 500 cm^{-1} , soit environ le double de la largeur calculée. Il y a donc d'autres causes de dispersion des fréquences des molécules d'eau, que l'influence de la distance O — O. La simple considération des schémas (fig. 8) relatifs à chacune des molécules d'eau montre la complexité des conditions dans lesquelles sont placées ces molécules d'eau ; il n'est pas étonnant que leurs vibrations en soient fortement affectées.

Conclusion. — Les possibilités de calcul de fréquences dans ces conditions complexes sont encore fort restreintes. Les considérations précédentes se limitent à montrer :

- a) la superposition partielle des vibrations ν_1 et ν_3 ;
- b) la compatibilité de la largeur constatée des bandes de l'eau du cristal avec la structure cristalline donnée par les rayons X.

CALCUL DES INTENSITÉS POUR CHAQUE MOLÉCULE D'EAU : (ν_1 , ν_3). — Un certain nombre d'auteurs (9) (38) (49) ont proposé dans le cas de ν_1 et ν_3 des valeurs (tableau XVI) pour les coefficients ϵ des tenseurs (S) et (A) de ces vibrations, valeurs déduites de l'expérience et de raisonnements théoriques.

TABLEAU XVI

Notations	Auteurs	ϵ_{UU}	ϵ_{VV}	ϵ_{WW}	ϵ_{UV}
M	Matossi	0,8	0,25	0,2	(0,3) ?
C. G.	Chapelle Galy (pour $2\alpha = 106^\circ$)	0,434	0,616	0,190	0,322
W (I), (II), (III), (IV)	Mlle Weil	$\pm 0,45$ $\pm 0,45$	0,50 0,52	0,07 — 0,20	0,28 0,28

Les valeurs des ϵ ont bien l'air de varier d'un *cristal hydraté* à l'autre en même temps que varient : les distances des atomes, les angles et l'intensité des liaisons, ainsi que le champ cristallin dans lequel se trouvent les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Malgré ce, je supposerai la molécule d'eau encore symétrique, C_{2v} , pour la suite des calculs.

α) *Vibrations de la maille dérivant de ν_1 et ν_3* . — On passe des tenseurs de la molécule d'eau à ceux de la maille cristalline, par un changement d'axes. Dans cette opération, les signes des cosinus directeurs doivent jouer dans le sens de la diminution de la valeur absolue des termes ϵ_{jk} du tenseur cristallin, et par conséquent des termes d'intensité correspondants, aussi bien pour ν_1 que pour ν_3 .

J'ai calculé les tenseurs de polarisabilité dérivés rapportés aux axes XYZ du cristal et les tableaux d'intensités correspondant à chacune des 7 molécules d'eau de la maille, pour les divers groupes de valeurs des coefficients ϵ déjà mis en avant (tableau XVI) ainsi que pour des coefficients ϵ déduits de l'hypothèse de base de Chapelle et Galy (angle 2α propre à *chaque* molécule) en prenant pour valeurs des coefficients a et b du tenseur cylindrique de révolution du vibreur OH :

1° les valeurs $a=0,43$; $b=0,095$ tirées de l'expérience (13), et adoptées par Chapelle et Galy (notation C. G.);

2° les valeurs $a=1$; $b=0$ dérivant des précédentes par l'hypothèse simplificatrice à la limite $b=0$ (notation C. G. L.).

$\beta)$ *Sommutation des intensités.* — Les intensités incohérentes diffusées par les 7 familles de molécules d'eau s'ajoutent (25). En faisant la somme des termes analogues dans les tableaux d'intensités correspondant aux 7 molécules d'eau, on a un tableau d'intensités globales qui correspond au tableau Σ expérimental, où doit se lire l'importance relative des bandes de l'eau vues en bloc pour chacun des types A_1 , B_1 , B_2 , B_3 de vibration.

J'ai fait ainsi ces tableaux Σ : pour ν_1 , pour ν_3 , d'où j'ai déduit $\Sigma(\nu_1 + \nu_3)$ (tableau XVII) (Valeur du terme ε_{yy}^2 pris arbitrairement égal à 1).

On constate bien sur ce tableau, comme prévu, que par un effet de moyenne portant sur les 7 molécules, les termes ε_{jk} sont plus faibles

TABLEAU XVII

$\Sigma(\nu_1 + \nu_3)$	Matossi	Weil I	Weil II	Weil III	Weil IV	CG	CGL
ε_{XX}^2	0,8	1,3	1,5	1,3	1,5	1,4	1,6
ε_{YY}^2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ε_{ZZ}^2	1,4	1,3	1,8	1,2	1,5	1,4	1,5
ε_{XY}^2	0,2	0,1	0,9	0,3	0,6	0,1	0,2
ε_{YZ}^2	0,2	0,2	0,7	0,4	0,7	0,2	0,5
ε_{ZX}^2	0,3	0,3	0,7	0,6	0,8	0,3	0,7

que les termes ε_{jj} , ce qui donne à ces divers résultats une certaine ressemblance entre eux

$\gamma)$ *Comparaison avec l'expérience.* — La comparaison de ces résultats calculés, avec le tableau d'intensités expérimentales élimine les résultats des colonnes 1, 2, 3, 4 et 6 du tableau XVII. Seuls restent acceptables les résultats des colonnes 5 et 7, avec, me semble-t-il, une plus fidèle correspondance de la dernière colonne (C. G. L.) :

$\Sigma(\nu_1 + \nu_3)$	1,6	0,2	0,7	FF	m	F
		1,0	0,5			
			1,5			
	calculé					
	(hypoth. C. G. L.)				F ⁺	mF
						FF
					expérimental	

On peut alors, dans le cas de cette hypothèse C. G. L., voir l'importance relative des vibrations dérivant de ν_1 et de celles dérivant de ν_3 dans la constitution de la bande provenant de $\nu_1 + \nu_3$. Les tableaux $\Sigma(\nu_1)$ et $\Sigma(\nu_3)$ ci-dessous montrent la part globale (dans chaque bande

d'un type donné A_1 , B_1 , B_2 ou B_3) des vibrations (S) et (A) constituantes :

$$\begin{array}{c} \Sigma(\nu_1) \\ (S) \end{array} \left| \begin{array}{ccc} 1,20 & 0,08 & 0,18 \\ & 0,65 & 0,12 \\ & & 1,20 \end{array} \right| ; \begin{array}{c} \Sigma(\nu_3) \\ (A) \end{array} \left| \begin{array}{ccc} 0,43 & 0,14 & 0,54 \\ & 0,39 & 0,35 \\ & & 0,28 \end{array} \right|$$

Remarque. — Si l'on tient compte du fait que la molécule d'eau perd partiellement sa symétrie, l'on est amené à admettre, dans le cas de l'hypothèse Chapelle-Galy, 2 tenseurs légèrement différents, un pour chaque liaison O—H. Cette dyssymétrie se manifeste par la présence de 6 coefficients (cas général, les coefficients b ne restant plus forcément égaux dans le tenseur cylindrique) dans les termes du tenseur de la molécule d'eau. Le couplage, en phase (S') et en opposition de phase (A') conduit à des tenseurs de la maille où figurent un terme transversal dans (S') et des termes diagonaux dans (A'). Ces termes en surnombre sont *a priori* petits. La superposition de plusieurs de ces termes, correspondant aux diverses molécules d'eau, peut cependant prendre une certaine importance dans le cas où ces termes s'ajoutent lorsque les fréquences des OH sont très voisines.

La complexité de ces tenseurs rend impossible toute vérification expérimentale, même dans le cas limite l'on fait $b = 0$.

Vibration de déformation ν_2 (vers 1600 cm^{-1}).

Les vibrations Raman dérivant de la vibration de déformation donnent dans les 2 cristaux naissance à une bande très étroite, peu intense (tableau XVIII suivi du tableau des intensités).

La fréquence varie assez peu en fonction des types A_1 , B_1 , B_2 et B_3 de vibration ; l'intensité en est nettement variable en fonction de ces types : fortes pour B_1 , ces bandes sont respectivement moyennes, faibles et très faibles pour A_1 , B_2 et B_3 .

TABLEAU XVIII

Types	A_1	B_1	B_2	B_3	moyenne ($A_1 B_1$)	fff	mF	f
$\nu \text{ cm}^{-1}$ (Mg) . . .	1 673	1 675	1 675	1 672	1 674	mF	m	ff
$\nu \text{ cm}^{-1}$ (Zn) . . .	1 663	1 660	1 665	1 667	1 661	f	ff	f

1° FRÉQUENCES. — A côté de la grande largeur des bandes de l'eau dues aux vibrations de valence ν_1 et ν_3 , l'étroitesse de la « bande » ν_2 contraste. Les vibrations de valence sont donc beaucoup plus affectées

en fonction des conditions variables dans lesquelles se trouvent les atomes d'oxygène des molécules d'eau, que ne le sont les vibrations de déformation de ces molécules : en particulier les relativement grandes variations de l'angle α des 2 valences n'ont qu'une répercussion insensible sur la valeur de ν_2 . Cependant l'existence de cette raie vers $1\,670\text{ cm}^{-1}$ confirme la dépendance relative des 2 vibreurs O — H formant une *molécule* d'eau.

Les valeurs moyennes des fréquences trouvées : $1\,674\text{ cm}^{-1}$ pour le sulfate de magnésium et $1\,661\text{ cm}^{-1}$ pour le sulfate de zinc, sont nettement supérieures à celle donnée par la vapeur d'eau ($1\,595\text{ cm}^{-1}$) et sont de l'ordre de grandeur de celle de la glace ($1\,660\text{ cm}^{-1}$). La théorie électrostatique de Bauer et Magat (1) prévoit dans la glace, conformément à l'expérience, une fréquence $\nu_2 = 1\,675\text{ cm}^{-1}$: l'influence des perturbations d'origine électrostatique sur les vibrations des molécules d'eau dans ces cristaux est donc du même ordre de grandeur que dans la glace (20) (32) (33).

2° INTENSITÉS. — La vibration ν_2 étant une vibration symétrique tout comme la vibration ν_1 , le problème des intensités pour ν_2 se traitera de la même façon.

Les valeurs proposées (38) pour les coefficients ϵ :

$$\begin{array}{ll} \epsilon_{UU} \simeq - & \epsilon_{VV} \\ \epsilon_{UU} \simeq \pm 2\epsilon_{UV} & \epsilon_{WW} \simeq 0 \\ & \epsilon_{WW} \simeq 0 \end{array} \quad (\text{on prendra } \epsilon_{UU} = 1)$$

conduisent dans l'ordre aux 3 tableaux :

$$\left| \begin{array}{ccc} 2 & 1,5 & 1,2 \\ & 1,3 & 0,8 \\ & & 2,9 \end{array} \right| ; \left| \begin{array}{ccc} 1,7 & 0,4 & 0,5 \\ & 1,8 & 0,4 \\ & & 2,8 \end{array} \right| ; \left| \begin{array}{ccc} 0,6 & 0,8 & 0,9 \\ & 0,9 & 0,6 \\ & & 0,1 \end{array} \right|$$

Aucun de ces tableaux Σ ne concorde avec le tableau expérimental (tableau XVIII) dans lequel seuls les termes ϵ_{IV}^2 et ϵ_{XV}^2 ont une valeur notable.

La faiblesse de l'intensité de la raie ν_2 dans les cristaux hydratés amènerait à penser que les vibrations de déformation des molécules d'eau sont nettement défavorisées dans le réseau, donc que ces molécules d'eau y ont perdu une partie de leur individualité.

CHAPITRE VII

Vibrations externes.

Résultats expérimentaux (voir fig. 10).

Le tableau XIX donne les valeurs exprimées en cm^{-1} des basses fréquences (inférieures à 180 cm^{-1}) observées dans les spectres Raman des cristaux hydratés étudiés SO_4Mg et SO_4Zn , ainsi que celles :

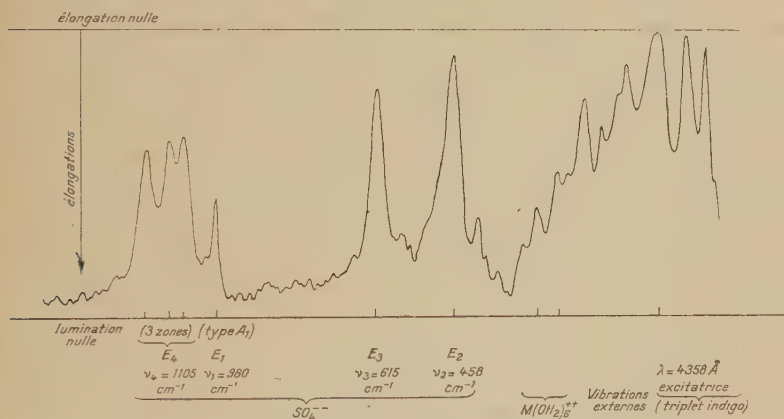


Fig. 10. — Spectre Raman (bandes de l'eau exceptées) de $\text{SO}_4\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7$, cas 4*i*, raies de types B_1B_3 .

a) de la barytine (sulfate *anhydre* de baryum) (10) : ces raies n'ont pas reçu d'attribution de la part de leur auteur (31);

b) de l'alun de potassium et de l'alun d'ammonium (41) (42) qui sont des sulfates doubles *hydratés* à 24 molécules d'eau, dans lesquels les rayons X ont montré l'existence d'octaèdres $\text{M}(\text{OH}_2)_6$.

On remarque que le nombre des fréquences expérimentales, groupées dans l'intervalle $0-200 \text{ cm}^{-1}$ est très faible devant le nombre théorique 168. Vu l'étroitesse de l'intervalle, il n'est pas étonnant de trouver des correspondances (même type, fréquences voisines) entre bon nombre de raies externes de 2 cristaux, *isomorphes* entre eux et quasi identiques à la masse du métal près (encore cette différence est-elle estompée en valeur relative par la masse des 6 molécules d'eau associées).

Il n'est même pas possible de tirer une relation entre les fréquences

de libration des ions SO_4 et $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ dont les moments d'inertie connus sont dans le rapport de 1 à 3, puisque les champs de forces agissant sur ces ions sont différents, étant ceux des régions non homologues du réseau.

La comparaison des spectres du tableau XIX peut tout de même suggérer que les fréquences vers $60\text{--}80\text{ cm}^{-1}$, présentes aussi bien dans les cristaux anhydres que dans les cristaux hydratés, sont dues aux ions SO_4^{--} , tandis que les fréquences supérieures à 100 cm^{-1} sont dues aux ions $\text{M}(\text{OH}_2)_6$.

TABLEAU XIX
Fréquences externes en cm^{-1} .

SO_4Mg	{ Fréq. Types.	63 A_1	67 B_3	78 B_2	80 A_1	90 B_3	120 B_3	125 B_2	150 B_1	155 B_3	166 B_1
SO_4Zn	{ Fréq. Types.	60 A_1	70 B_3			94 B_3	128 B_3				
Alun de K	{ Fréq. Types.	52 A	64 F	85 E	105 F	115 F	160 F	170 F			
Alun NH_4	{ Fréq. Types.	56 A	68 F		103 F	112 F	162 F	172 F			
SO_4Ba	{ Fréq. Types.	67 A_{1g}	77 A_{1g}	92 B_{2g}	131 (?) A_g		149 B_g				

CONCLUSION

Au cours de ce travail :

1° J'ai créé et mis au point un procédé d'obtention de monocristaux à partir des solutions, procédé pour lequel sont réalisées les conditions assurant l'obtention d'un cristal homogène et de grandes dimensions.

2° J'ai adapté la mesure des fréquences aux difficiles conditions de mesure tenant au grand nombre de raies Raman, en utilisant le microphotomètre et son millimétrage.

Le raccrochage avec le spectre de référence était assuré par surimpression sur le spectre Raman lui-même de raies, isolées par un monochromateur, provenant de ce spectre de référence.

3° J'ai développé l'étude théorique de l'ion SO_4^{--} dans le réseau cristallin de symétrie D_2 . J'ai montré l'existence de raies « fortes » dont j'ai donné le nombre, le type et les tenseurs, et de raies « faibles » dont

le nombre et le type sont prévus : ces raies sont dues à l'abaissement de symétrie de l'ion dans le cristal.

4° L'étude expérimentale des vibrations de l'ion SO_4^{--} dans le réseau a vérifié en général les prévisions théoriques. L'accord est excellent pour les ensembles E_1 et E_2 , mais les ensembles E_3 et E_4 présentent des divergences. Pour l'ensemble E_4 j'ai mis en évidence 3 zones de fréquences provenant des 3 vibrations simples dérivant par cessation de dégénérescence de la fréquence fondamentale ν_4 . Ces 3 zones sont nettement distinctes. Dans chacune de ces zones l'influence des couplages est manifeste ainsi que des variations de fréquences pour les raies de types B, ce dernier effet étant dû à la symétrie particulière des cristaux étudiés qui sont piézoélectriques.

Une coordonnée normale q_1 , $\alpha(\text{XZ})$ a pu être attribuée à une zone de fréquences, malgré des divergences assez importantes constatées entre les intensités théoriques et expérimentales pour les raies de types B. Il y a cependant ambiguïté pour les deux autres coordonnées normales q_2 et q_3 , toutes deux $s(\text{XZ})$, et indétermination pour la valeur de l'angle θ fixant la façon dont se fait la cessation de dégénérescence.

5° J'ai attribué aux vibrations internes de l'ion octaédrique $\text{M}(\text{OH}_2)_6$ les raies Raman de la région 200-400 cm^{-1} . A l'appui un calcul théorique a vérifié l'ordre de grandeur de ces fréquences et justifié en même temps la nature électrostatique des forces de liaison dans les cristaux ioniques hydratés, ceci conformément au modèle tétraédrique de la molécule d'eau.

6° J'ai montré que le spectre Raman d'une solution mère pouvait être retrouvé à partir de la totalité des spectres Raman provenant d'une étude complète du monocristal prenant naissance dans cette solution mère. J'en ai déduit la structure d'une solution saturée : celle-ci est constituée par de très nombreux volumes élémentaires, minuscules cristallites de dimensions égales à plusieurs mailles cristallines et ayant toutes les orientations possibles.

7° Bandes de l'eau ν_1 et ν_3 .

J'ai mis en évidence dans ces bandes 4 régions où s'accumulent des fréquences provenant d'un nombre fini d'oscillateurs. J'ai démontré l'empiétement des unes sur les autres des fréquences dérivant des 2 vibrations ν_1 et ν_3 , ce qui explique la largeur constatée de ces bandes.

L'attribution à chaque vibreur $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ d'un tenseur cylindrique dont tous les termes sauf le terme ϵ_{JUV} sont nuls ou négligeables, permet de retrouver l'intensité globale des 4 bandes expérimentales de types respectifs A_1 , B_1 , B_2 , B_3 .

8° Les vibrations cristallines dérivant de la vibration de déformation ν_2 de la molécule d'eau sont d'intensité faible. Les fréquences, très peu influencées par la diversité des conditions dans lesquelles sont placées les molécules d'eau, sont voisines de celle observée dans la glace.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. BAUER et M. MAGAT. — *J. de Phys.*, 1938, **6**, 318.
- (2) C. A. BEEVERS et C. M. SCHWARTZ. — *Z. Krist.*, 1935, **91** A, 157, 163.
- (3) J. D. BERNAL et FOWLER. — *J. Chem. Phys.*, 1933, 515.
- (4) Ch. BOUHET et R. LAFONT. — *C. R.*, 1948, **226**, 1263.
- (5) Ch. BOUHET et R. LAFONT. — *J. de chim. Phys.*, 1949, **46**, 66 (Colloque Intern., Bordeaux, 1948).
- (6) J. CABANNES. — La symétrie des molécules et les spectres de diffusion. *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, 285.
- (7) J. CABANNES et R. AYNARD. — *J. de Phys.*, 1942, **3**, 137.
- (8) J. CHAPELLE. — *C. R.*, 1949, **229**, 61.
- (9) J. CHAPELLE et A. GALY. — *C. R.*, 1953, **236**, 1653.
- (10) L. COUTURE. — (Thèse) *Ann. de Phys.*, 1947, **2**, 5.
- (11) L. COUTURE. — *J. de Phys.*, 1948, **9**, 84.
- (12) L. COUTURE et J.-P. MATHIEU. — *J. de Phys.*, 1945, **6**, 314.
- (13) L. COUTURE et J.-P. MATHIEU. — *Acta Crist.*, 1952, **5**, 571.
- (14) L. COUTURE-MATHIEU et J.-P. MATHIEU. — *C. R.*, 1950, **231**, 839.
- (15) P. C. CROSS, J. BURNHAM et P. A. LEIGHTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1134.
- (16) A. EUCKEN et H. AHRENS. — *Z. phys. Chem.*, 1934, **26**, 297.
- (17) A. EUCKEN et F. SAUTER. — *Z. phys. Chem.*, 1934, **26**, 463.
- (18) R. C. EVANS. — *An introduction to crystal chemistry*. Cambridge University Press, 1948, 171.
- (19) S. FREED et S. I. WEISMAN. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 840.
- (20) M. et R. FREYMAN. — *C. R.*, 1951, **232**, 401.
- (21) HEATH et LINNET. — *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 264.
- (22) G. HERZBERG. — *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, 1951, 100. D. Van Nostrand, New York.
- (23) J. H. HIBBEN. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1932, **18**, 532.
- (24) J. HIBBEN. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 710.
- (25) A. KASTLER. — *C. R.*, 1944, **219**, 167.
- (26) R. LAFONT. — *C. R.*, 1953, **236**, 678.
- (27) R. LAFONT. — *C. R.*, 1956, **242**, 1154.
- (28) R. LAFONT. — *Cahiers de Phys.*, 1956, **71-72**, 69.
- (29) R. LAFONT. — *C. R.*, 1957, **244**, 1481.
- (30) R. LAFONT et Ch. BOUHET. — *J. de Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 91 (Colloque C.N.R.S., n° 53, Paris, 1953).
- (31) T. LIEBISCH et H. RUBENS. — *Sitzungs Akad. Berlin*, 1919, **12**, 198.
- (32) J. LOUISFERT. — *C. R.*, 1946, **222**, 1092.
- (33) J. LOUISFERT. — *J. de Phys.*, 1947, **8**, 21.
- (34) M. MAGAT. — *C. R.*, 1933, **196**, 1981.
- (35) J.-P. MATHIEU. — *J. de Phys.*, 1937, **8**, 170.
- (36) J.-P. MATHIEU. — *Spectres de vibration et Symétrie des molécules et des cristaux*. Paris, Hermann, 1945.
- (37) J.-P. MATHIEU. — *C. R.*, 1950, **231**, 896.

- (38) J.-P. MATHIEU. — *J. de Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 79 (Coll. C.N.R.S., n° 53).
- (39) J.-P. MATHIEU et M. LOUNSBURY. — *C. R.* 1949, **229**, 1315.
- (40) J.-P. MATHIEU et M. LOUNSBURY. — *J. de Chim. Phys.*, 1949, **46**, 545.
- (41) J.-P. MATHIEU et M. TOBAILLEN. — *C. R.*, 1950, **231**, 127.
- (42) PADMANABHAN. — *Proc. Ind. Ac. Sc.*, 1951, **34**, 396.
- (43) H. POULET. — *Ann. de Phys.*, 1955, **10**, 908.
- (44) J. PRINS. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 72.
- (45) A. ROUSSET, R. LOCHET et P. MAGNE. — *C. R.*, 1947, **224**, 270.
- (46) Ch. SANNIÉ, L. AMY et V. POREMSKY. — *C. R.*, 1936, **202**, 1042.
- (47) A. SILVEIRA et E. BAUER. — *C. R.*, 1932, **195**, 416.
- (48) A. DA SILVEIRA. — *C. R.*, 1932, **195**, 652.
- (49) A. WEIL. — *C. R.*, 1953, **236**, 2147.
- (50) WESTENBRINK. — *Proc. Amsterdam*, 1926, **29**, 1223 et 1374.
- (51) W. A. WOOD. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **7**, 287.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Les dislocations et la croissance des cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 8 octobre 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 9 octobre 1957.

Le Recteur de l'Académie de Montpellier,

Président du Conseil de l'Université,

ANGELLOZ.

